

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
de l'Université de PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Maurice GOMEL

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude physico-chimique de quelques liaisons hydrogène

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 11 Juin 1963 devant la Commission d'examen

MM. PASCAL

Président

LAFFITTE

Melle JOSIEN

} Examineurs

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
de l'Université de PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Maurice GOMEL

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude physico-chimique de quelques liaisons hydrogène

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 11 Juin 1963 devant la Commission d'examen

MM. PASCAL

LAFFITTE

Melle JOSIEN

Président

Examineurs

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen M. ZAMANSKY

G. JULIA	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure	MOYSE	T Physiologie végét. Orsay
PRENANT	T Anatomie et Histologie comparée	NOIROT	T Evolution des Êtres Org.
GRASSE	T Evolution des êtres organisés	PANNETIER	T Chimie générale
PREVOST	T Chimie organique	POSSOMPES	T Zoologie
WYAT	T Minéralo et Cristallo	PULLMANN	T Chimie quantique
TEISSIER	T Zoologie	TEILLAC	T Physique Nucl. et Radio-activité
MANGENOT	T Biologie Vég. (Orsay)	TONNELAT	T Biologie Physico-chim.
AUGER	T Physique quantique et Relativité	VILLE	T Econométrie
MONNIER	T Physiologie Générale	WILLEMART	T Chimie (P.C.B.)
PIVETEAU	T Paléontologie	DODE	T Chimie (Orsay)
ROCARD	T Physique (E.N.S.)	FREYMANN	T Recherches Physiques
CARTAN	T Mathématiques (E.N.S.)	GUINICHET	T Biol. vég. SPCN (Orsay)
LAPFITTE	T Chimie générale	ROLLET	T Chimie minérale
FAVARD	T Géométrie supérieure	M. JOSIEN	T Chimie SPCN
COULOMB	T Physique du Globe	CHEVALLEY	T Géométrie algéb. et théorie des groupes
Mlle COUSIN	T Biologie Animale (SPCN)	ARNOULT	T Electronique (Orsay)
CHRETIEN	T Chimie minérale	CHAPELLE	T Physique (Orsay)
DRACH	T Zoologie	DELANE	T Mathématiques I (Orsay)
KASTLER	T Physique (E.N.S.)	DENY	T Mathématiques Génér. Orsay)
EPHROSSI	T Génétique	GERMAIN	T Mécanique théor. des fluides
RIVIERE	T Géologie SPCN & Sédim.	LUCAS G.	T Géologie
GAUTHIERET	T Biologie Vég. (PCB)	MAIGAT	T Chimie Physique
LUCAS R.	T Recherches Physiques	BERTHELOT	T Phys. des particules fond.
THOMAS A.	T Biologie cellulaire	BRICART	T Météor. et Phys. de l'Atmosphère
ARNULF	T Optique appliquée	Mme ALBE-FESSARD	T Physiologie
MORAND	T Physique Enseignement	FRIEDEL	T Physique (Orsay) Solides
SOLEILLET	T Physique (P.C.B.)	FRIEDEL	T (Orsay)
FORTIER	T Mécanique Exp. des Fluides	M. JULIA	T Etudes des Moléculaires naturelles complexes
DANJON	T Astronomie	LENDER	T Biologie Anim. SPCN Orsay
PEIT	T Biologie maritime	MAGAT	T Physico-Chimie des radio-éléments
QUENEY	T Météorologie et dynamique atmosphérique	Mlle QUINTIN	T Electrochimie
GALLIEN	T Embryologie	MONOD	T Chimie du métabolisme
RICHHORN	T Botanique	BENOIT	T Physiol. anim. (Orsay)
DE CUGNAC	T Biologie Vég. (SPCN)	DE POSSEL	T Analyse numérique
Mlle CAUCHOIS	T Chimie Physique	CHARLOT	T Chimie analytique
THELLIER	T Physique du Globe	LEMEE	T Physiol Vég. BMPV (Orsay)
L'HERITIER	T Biologie Génér. (Orsay)	GUREIN	T Chimie MPC (Orsay)
GRIVET	T Radiodépendance (Orsay)	CHATELLET M.	T Chimie PCB
PONCIN	T Mécanique Générale	JEAN	T Physique Nucléaire Orsay
DUBREIL	T Arithm. & Théorie des Nombres	WATTLER	T Physique SPCN
QUELET	T Chimie Organique	BERGERARD	T Zoologie (Orsay)
CAGNIARD	T Géophysique appliquée	BERTHEIN	T Electronique (Orsay)
CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire	BOUSSIÈRES	T Chimie des radioéléments. (Orsay)
OUVILLIER	T Micropaléontologie	Mme COUTURE	T Thermodynamique et Méc. Physique
JUNG	T Pétrographie	ELENNBERGER	T Géologie des grandes régions du globe
TRILAT	T Microscopie et diffraction électronique	ELANC	T Biologie animale PCB
WERNANN	T Chimie organique & struc.	SCHNELL	T Botanique tropicale (Orsay)
JACQUINOT	T Spectroscopie et Physique céleste (Orsay)	STOLKOWSKI	T Physiologie végétale
VASSY	T Physique de l'atmosphère	ACHER	T Chimie Biol. (Orsay)
DESTOUCHES	T Théorie Physiques	BAUDOUIN	T Biologie animale PCB
AMIEL	T Chimie générale	BEAUMONT	T Biologie animale SPCN
ROCARD	T Minéralogie et Cristallo	BLAMONT	T Géophysique ionosphère
J.P. MATHIEU	T Physique Optique	BOUREAU	T Botanique
COUDEAUX	T Biologie animale (P.C.B.)	CURIE D.	T Physique MGP
MAY	T Zoologie (Orsay)	DURAND-DELGA	T Géologie
CHOCLET	T Théorie des fonctions et Topologie	FREON	T Chimie organique (Orsay)
FELDMANN	T Biologie Végét. marine	HELLER	T Physiolog. végétale
GUINIER	T Physique des Solides (Orsay)	TORTAT	T Calcul des Probabilités
JOST	T Physiologie comparée	CAULLEUX	T Géologie (SPCN)
PORTET	T Calcul des Probabilités et Physique mathématique	MAGNAN	T Physique SPCN
SCHARTZ	T Calcul diff. et Intégral	DAUBEL	T Mécanique ondulatoire appl. à la chimie
CHOUARD	T Physiologie végétale	Mlle FOURCROY	T Théorique & à la Phys. Nucléaire.
MALAVARD	T Aviation (Techn. Aéronaut.)	Mme CHOQUET-BRUHAT	T Biologie Végétale SPCN
BRELOT	T Calcul diff. et Intégral	Mlle VEIL	T Mécan. Analytique et méca. céleste
NORMANT	T Chimie organique	LWOFF	T Physiologie Générale
BENARD	T Chimie Minérale	SIESTRUNK	T Microbiologie
BUVAT	T Botanique (E.N.S.)	LACOMBE	T Mécan. Phys. & Expér.
DOUGUE	T Statistiques Mathématiques	BROCHARD	T Métallurg. des métaux Nucléaires
SOULIARAC	T Psychophysique	CABANNES	T Physique PCB (Orsay)
ULRICH	T Physiologie végétale	LESIEUR	T Mécanique générale
MARECHAL	T Optique théor. & appliq.	MAZET	T Mathématiques I (Orsay)
KIRSMANN	T Théories Chimiques	CAIRE	T Mécanique générale (Orsay)
CHADEFAUD	T Botanique	COMOLET	T Géographie phys. et Géolog. Dynamique
Mlle LE BRETON	T Physio. de la nutrition	CORABEUF	T Mécanique des fluides
SALEM	T Mathématiques générales	DELOUE	T Physiologie animale Orsay
LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie	GORENFLOT	T Physique de l'exosphère
DEVILLIERS	T Anatomie et Histol. Comp.	BOUILLON	T Botanique II (Orsay)
EBRESMANN	T Topologie Algébrique	JULIEN J.	T Biologie animale PCB
FRANCON	T Physique (SPCN)	MALGRANGE	T Chimie SPCN (Orsay)
GLANGEAUD	T Géographie Phys. & Géol. dynamique	OLIVIER	T Technique Math. de la Physique (Orsay)
GDCEMENT	T Mathématiques (M.P.C.)	MOZERAN	T Antropologie
PISOT	T Tech. Mathém. de la Phys.	BLANC-LAPIERRE	T Botanique II (Orsay)
ROCH	T Géologie	CHEVAUDGEON	T Physique ENS (Orsay)
SCHATZMANN	T Astrophysique	KAHANE	T Botanique (Orsay)
TEIMIER	T Paléontologie stratig.	SAMUEL	T Mathématiques (Orsay)
ZAMANSKY	T Mathématiques générales	KOURGANOFF	T Mathémat. ENS féminines
LENNUIER	T Physique (M.G.P.)	THIRY	T Astronomie (Orsay)
RIZET	T Génétique	ABELES	T Mécanique céleste
ROUTHIER	T Géologie appliquée	AMAT	T Physique SPCN
Mme TONNELAT	T Physique théorique	AUBOIN	T Physique PCB
DIXMIER	T Mathématiques (MPC)	Mme BENOIT-GUEUTAL	T Géologie
SOUCRAY	T Chimie générale	BOUGIS	T Physique Nucl. et radioactivité
AGRAIN	T Electrotechnique génér.	BRUHAT	T Biologie marine (Villefranche/mer)
BRUSSET	T Chimie systématique	BRUNN	T Mathématiques MPC
M. LEVY	T Physique théorique des hautes énergies (Orsay)	CHABBAL	T Géologie historique (Orsay)
Mme CHAIX	T Chimie biologique	DEHEUVELS	T Physique MGP (Orsay)
Mme HUREL-PV	T Biologie végétale (P.C.B.)	D'ESPAGNAT	T Mathématique Propé (Orsay)
PIAUX	T Chimie (M.P.C.)	FURON	T Physique théorique (Orsay)
BRUN	T Mécanique théorique des Fluides	Mme GANS	T Géologie SPCN
LEDERER	T Chimie biologique	GENEVES	T Génétique
Mme DUBREIL	T Mathématique (Agrég.)	GUILBERT	T Biologie végétale PCB
Mme LELONG	T Mathématiques II (ENS)	HUPE	T Physique (CUS Irléana)
BELLAIR	T Géologie (SPCN)	HOLLAND	T Pétrographie
COTTE	T Physique électricité	LIONS	T Biologie générale
DUBOIS J.E	T Chimie organique	MAITTE	T Analyse numérique
LAMOTTE	T Zoologie (ENS)	NICOLAS	T Chimie PCB
MICHEL A.	T Chimie minérale (Orsay)	PANDEL	T Physique propédeutique
OLMER	T Energétique générale	RAVIER	T Géologie appliquée
ROUAULT	T Electricité (Orsay)	ROSEAU	T Biologie générale
GAUTHIER	T Mécanique appliquée	ROUBINE	T Pétrographie
BARCHEWITZ	T Chimie Physique	SILBER	T Mécanique théor. des Fluides
BROSSEL	T Physique atomique	UEBERSFELD	T Electronique
BUSER	T Physiologie comparée	YVON	T Chimie P.C.B.
CAMUS	T Physiol. Végétale BMPV		T Electronique
CASTAING	T Physique II Thermod. Orsay		T Théories Physiques.
CURIEN	T Minéralo. & Cristallo.		



Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au Laboratoire de Chimie Générale de la Faculté des Sciences de Paris. Nous remercions vivement Monsieur le Professeur P. Laffitte pour l'intérêt qu'il a bien voulu nous témoigner, après nous avoir accueilli avec une très grande bienveillance en son laboratoire.

Nous sommes heureux de pouvoir exprimer notre profonde gratitude à Monsieur Le Professeur P. Pascal, Membre de l'Institut, qui a bien voulu nous accorder le bénéfice constant de ses conseils et qui nous fait l'honneur de présider notre jury de thèse.

Mademoiselle M.L. Josien, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, a dirigé notre initiation aux techniques de la spectrométrie d'absorption infrarouge, nous permettant une fructueuse collaboration avec les chercheurs des laboratoires de spectrométrie qui sont placés sous sa direction; nous tenons à lui exprimer tous nos remerciements pour l'attention qu'elle a bien voulu réserver à l'accomplissement de ce travail.

Nous devons le sujet de notre thèse à Monsieur H. Lumbroso, Maître de recherches au C.N.R.S., et, à chaque étape de notre travail, nous avons pu bénéficier de ses indispensables conseils. Nous le remercions pour le soutien qu'il nous a ainsi apporté tout au long de notre travail et le prions de croire en notre attachement.

L'achèvement de cette partie de notre travail nous offre l'occasion de dire à Monsieur le Professeur A. Pacault, toute la reconnaissance que nous lui devons pour l'aide qu'il a bien voulu nous accorder en toute circonstance. Nous n'oublions pas que son enseignement nous a révélé l'attrait de la recherche scientifique et nous a incité à entreprendre nos recherches dans le domaine de la Chimie physique. Nous le prions de bien vouloir accepter des remerciements particulièrement sincères.

Nous désirons aussi remercier vivement Madame N. Lumbroso-Bader, Maître-Assistante à la Faculté des Sciences de Paris, qui nous a souvent conseillé au cours de notre travail, nous témoignant une sympathie qui nous est précieuse.

Nos remerciements vont également à Monsieur L. Bellon, Chargé de Cours à la Faculté des Sciences de Rabat, qui nous a initié aux techniques de la spectrométrie d'absorption ultraviolette.

Nous tenons à exprimer notre reconnaissance à Monsieur le Professeur D. Peltier qui a bien voulu nous confier des échantillons très purs de certains des produits que nous avons étudiés.

Nos remerciements s'adressent enfin à tous nos camarades, pour les témoignages d'amitié que nous avons recueillis tout au long de notre travail, ainsi qu'au personnel du laboratoire.

INTRODUCTION

Les méthodes d'étude basées sur la mesure de la polarisation diélectrique de solutions diluées apportent souvent une solution aux problèmes de stéréochimie.

Ces méthodes permettent, en particulier, après avoir étudié la structure d'une molécule de "donneur de proton" et d'une molécule d'"accepteur", de préciser la configuration du "complexe" qu'elles forment en solution, en s'associant par liaison hydrogène.

Parmi les multiples recherches sur la liaison hydrogène, on note relativement peu de travaux sur la structure des "complexes" formés en solution ternaire; les études faisant appel à des mesures de polarisation diélectrique sont particulièrement peu nombreuses. Adoptant des méthodes de ce dernier type, il était de plus possible de déterminer la valeur de la constante d'équilibre liée à l'association : "donneur" + "accepteur" $\rightleftharpoons$ "complexe". Nous avons également effectué cette détermination à l'aide de méthodes récentes, basées sur des mesures spectrométriques, afin de comparer les divers résultats obtenus.

Dans la première partie de ce travail, nous décrivons ces différentes méthodes.

Dans la seconde partie, nous examinons la structure des composés, "donneur" et "accepteur", étudiés ; notre travail se rapporte à l'étude de "donneurs" (acétanilide et pyrrole) dont le caractère acide est dû à la présence d'une liaison $H-N(sp^2)$, l'atome "accepteur" dans les molécules antagonistes étant, dans tous les cas, soit un atome d'azote, soit un atome d'oxygène. L'étude des acétanilides s'est révélée particulièrement intéressante car la configuration de ces composés, dont certains présentent des liaisons hydrogène intramoléculaires, n'avait jamais été précisée.

Dans la troisième partie, nous considérons l'effet des solvants apolaires sur les composés étudiés et l'association des molécules de "donneur" entre elles (auto-association en solution); nous nous sommes particulièrement attachés, étant donné le but principal de notre recherche, à préciser la configuration des "multimères" formés par auto-association des molécules de "donneur".

La dernière partie de notre travail est consacrée à l'étude de l'association, en solution, du pyrrole avec divers "accepteurs".

PREMIERE PARTIE

DESCRIPTION DES METHODES ADOPTEES

MESURE DES MOMENTS DIPOLAIRES

MESURE DES CONSTANTES D'ASSOCIATION

La mesure du moment du complexe AB formé entre une molécule de "donneur", A, et une molécule d'"accepteur", B, permet de déduire directement la configuration du complexe. La mesure de ce moment peut demander dans certains cas la détermination préalable de la constante d'association; un grand nombre de méthodes, dont Pimentel et McClellan (1) ont publié une analyse assez complète, conduisent à cette détermination. Selon ces auteurs, les méthodes d'étude de la liaison hydrogène par mesure de la polarisation diélectrique présenteraient l'intérêt de préciser la structure du complexe, mais aussi l'inconvénient ne de pas tenir compte de l'effet du solvant sur la fraction des molécules non associées. De plus, cette analyse ne confère à l'application de l'équation de Debye (2) qu'un faible intérêt pour l'étude de la liaison hydrogène, ces auteurs alléguant le fait que son application est réservée au cas des solvants non polaires. Il convient alors de préciser les points suivants; une étude relative à une association par liaison hydrogène doit limiter, autant que possible, l'intervention des interactions moléculaires d'un autre type; il paraît alors préférable d'effectuer de nombreuses études en solution *diluée* dans un solvant *apolaire*, afin de limiter les interactions dipôle - dipôle entre le soluté et le solvant; or, ces conditions souhaitables sont précisément les conditions d'application de la méthode de Debye. De plus, nous montrerons dans les chapitres suivants que l'effet des solvants sur les molécules considérées peut très bien être évalué à partir d'une étude préalable de la polarisation diélectrique d'un soluté A ou B, seul en solution. En conclusion, la mesure de la polarisation diélectrique se présente en réalité comme une importante méthode d'étude de la liaison hydrogène. Nous avons tenté de comparer certains de ses résultats à ceux que donnent d'autres méthodes fondamentales. Nous avons donc effectué une détermination des valeurs des constantes d'association relatives aux mêmes systèmes par spectrométrie infrarouge et ultraviolette.

I - MESURE DES MOMENTS ELECTRIQUES

Les moments électriques en solution ont été déterminés par la méthode de P. Debye (3). La polarisation du soluté, extrapolée pour la dilution infinie (w , concentration massique, tendant vers zéro), $P_{2\infty}$, a été calculée par la méthode de Halverstadt et Kumler (4) en utilisant pour valeur de la dérivée $\frac{\partial \epsilon}{\partial w}$ la valeur moyenne, α , du rapport $\frac{\epsilon_{12} - \epsilon_1}{w}$ si celui-ci ne dépend pas de la concentration du soluté; la limite, α_0 , pour $w \rightarrow 0$, de ce rapport en cas contraire (ϵ_1 et $\epsilon = \epsilon_{12}$ désignent respectivement les constantes diélectriques du solvant et des solutions). La valeur de $\beta = \frac{\partial v}{\partial w}$ utilisée était la valeur moyenne du rapport $\frac{v_{12} - v_1}{w}$, v_1 et $v = v_{12}$ étant les volumes spécifiques du solvant et des solutions.

La polarisation optique du soluté adoptée a été prise égale à sa réfraction moléculaire, R_D .

La polarisation spécifique, p , d'une solution diluée de deux solutés polaires, A et B, susceptibles de s'associer pour former un complexe X, supposé de type 1:1, dans un solvant inerte, S, est donnée par l'expression [cf. (5), (6), (7)]

$$p = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot v = \frac{s}{m} \cdot M_S p_S + \frac{a - x}{m} \cdot M_A p_A + \frac{b - x}{m} \cdot M_B p_B + \frac{x}{m} \cdot M_X p_X$$

Dans cette équation, ϵ , v et m désignent, respectivement, la constante diélectrique, le volume spécifique et la masse de la solution examinée; s , a et b le nombre initial de molécules du solvant S et des solutés A et B (de moments $\mu_S = 0$, μ_A et μ_B); x le nombre de molécules de complexe X formées, à l'équilibre; p_S , p_A , p_B et p_X la valeur de leur polarisation spécifique.

S'il ne se formait aucun complexe d'association entre les deux solutés A et B, la polarisation de la solution serait :

$$\begin{aligned} p_{add.} &= \frac{s}{m} \cdot M_S p_S + \frac{a}{m} \cdot M_A p_A + \frac{b}{m} \cdot M_B p_B \\ &= \frac{s}{m} \cdot P_S + \frac{a}{m} \cdot P_A + \frac{b}{m} \cdot P_B, \end{aligned}$$

$P = M \cdot p$ désignant la polarisation molaire.

E. posant $\Delta p = p - p_{add.}$, on a :

$$\begin{aligned} \Delta p &= \frac{x}{m} \left[P_X - (P_A + P_B) \right] \\ &= \frac{x}{m} \cdot \Delta P \\ &= \frac{x}{m} \cdot \frac{4\pi N}{9 kT} \cdot \left[\mu_X^2 - (\mu_A^2 + \mu_B^2) \right] \end{aligned}$$

si on admet que la réfraction, R_X , du complexe, est la somme des réfractions R_A et R_B des solutés A et B; μ_A , μ_B et μ_X désignent respectivement les moments des solutés A et B et du complexe formé en solution.

Cette dernière équation montre que, puisque $x \geq 0$, Δp et $[\mu_X^2 - (\mu_A^2 + \mu_B^2)]$ sont toujours de même signe; de plus, si la valeur de b est maintenue constante et grande par rapport à la valeur de a , Δp croît de façon monotone avec cette dernière.

La constante d'association du complexe X, exprimée en mole/mole, est donnée par l'équation :

$$K = \frac{x(a + b + s - x)}{(a - x)(b - x)} ;$$

d'où on déduit la valeur (ayant une signification physique) de x :

$$x \simeq \frac{K(a+b) + s - \left\{ [K(a+b) + s]^2 - 4K^2ab \right\}^{1/2}}{2K} \quad (*)$$

Si on connaît au préalable la valeur de K , on peut calculer la valeur de x , d'où on déduit celles de ΔP et de μ_x . Les valeurs de P_A et P_B nécessaires au calcul de la quantité P_{add} ont été prises égales aux polarisations molaires extrapolées pour la dilution infinie, déterminées par la méthode de Halverstadt et Kumler (4) sur des solutions binaires des solutés A et B purs dans le solvant S.

Dans le cas des systèmes étudiés, contenant tous du pyrrole, nous avons opéré de façon à maintenir à peu près constante la concentration en "base"; cette concentration était de plus, pour les solutions ternaires examinées, toujours grande par rapport à la concentration en pyrrole. En opérant ainsi, on réduit beaucoup l'effet sur la valeur de p , de l'autoassociation du pyrrole qui, au contact d'un large excès de base, est fortement dépolymérisé : nous avons d'ailleurs extrapolé, pour une concentration en pyrrole nulle, les valeurs de p_x obtenues pour chacune des solutions. On corrige de cette manière, dans une certaine mesure, l'effet éventuel que pourrait avoir sur la valeur de p_A (prise égale, dans les calculs de p_x , à la valeur de p_A obtenue par examen de la polarisation diélectrique de solutions binaires A-S) la présence de molécules étrangères B, et vice versa [voir (8)].

Il est possible dans certains cas, de déterminer simultanément la valeur du moment du complexe et celle de la constante d'association, à partir de mesures de polarisation diélectrique; cette méthode est décrite dans le paragraphe suivant.

II - MESURE DES CONSTANTES D'ASSOCIATION EN SOLUTION

Dans le cas d'une association $A + B \rightleftharpoons AB$, entre les molécules A et B, dissoutes dans un solvant inerte S, la constante d'association relative aux fractions molaires, K_x , s'écrit :

$$K_x = \frac{x_{AB}}{x_A \cdot x_B}$$

Cette quantité dépend en réalité non seulement de la réaction d'association étudiée, mais aussi du solvant S, des concentrations initiales en constituant A et B, et de la température.

Toutefois, lorsque ces concentrations tendent vers zéro, K_x tend vers une limite, K_x^* , qui, pour une température donnée, ne dépend plus que de la réaction considérée et du solvant S, de même que les grandeurs thermodynamiques qui lui sont liées,

$$\Delta G'^* = -RT \log K_x^*,$$

$$\Delta H'^* = -R \frac{d \log K_x^*}{d \frac{1}{T}},$$

$$T \Delta S'^* = \Delta H'^* - \Delta G'^*.$$

(*) On parvient à cette expression en négligeant 1 devant K .

La signification physique de ces grandeurs, qui caractérisent l'association $A + B \rightleftharpoons AB$ en solution diluée dans le solvant S, ayant été soigneusement précisée par Bellon (9), il nous paraît inutile de développer à nouveau ce sujet; nous dirons simplement que les déterminations de constantes d'association ont été effectuées en considérant les solutions étudiées comme des solutions idéales associées. Pour simplifier l'écriture, nous désignerons dans ce qui suit K_x^* , ΔG^* , ΔH^* et ΔS^* , respectivement par K_x , ΔG , ΔH et ΔS , et la constante d'association relative aux concentrations, c, exprimées en mole/l, par K_c .

1°) Détermination simultanée de la constante d'association et du moment d'un complexe, par mesure de polarisation diélectrique

Soit à déterminer la quantité :

$$\Delta P = P_X - (P_A + P_B),$$

où P_A , P_B et P_X désignent, respectivement, les polarisations molaires, extrapolées pour la dilution infinie des constituants A, B et X du mélange.

Si P'_A et P'_B sont, respectivement, les polarisations molaires extrapolées pour la dilution infinie du soluté A au sein du solvant mixte B-S, de concentration massique initiale w'_B en B, et du soluté B au sein du solvant mixte A-S, de concentration massique initiale w'_A en A, on peut écrire, selon Cleverdon, Collins et Smith (10) :

$$\frac{1}{P'_A - P_A} = \frac{1}{K \cdot \Delta P} \cdot \frac{M_B v_{BS}}{w'_B} + \frac{1}{\Delta P}; \quad (2 - a)$$

$$\frac{1}{P'_B - P_B} = \frac{1}{K \cdot \Delta P} \cdot \frac{M_A v_{AS}}{w'_A} + \frac{1}{\Delta P}; \quad (2 - b)$$

équations où v_{AS} et v_{BS} désignent les volumes spécifiques des solvants mixtes A-S et B-S.

Les équations 2-a et 2-b peuvent théoriquement toutes deux permettre une détermination simultanée de ΔP et de K : les droites d'équation $y_A = f(M_B v_{BS}/w'_B)$ et $y_B = f(M_A v_{AS}/w'_A)$ ont en effet pour ordonnée à l'origine $(1/\Delta P)$ et pour pente $(1/K \Delta P)$.

Afin de réduire l'effet de l'auto-association du pyrrole sur la valeur de la polarisation p_X , il est préférable d'utiliser l'équation 2-a, qui correspond à des déterminations de polarisation P'_A dans des solvants mixtes B-S de concentration w'_B grande par rapport aux concentrations en pyrrole.

Les valeurs de P'_A ont été déterminées par application de l'équation de Halverstadt et Kumler (4), et non par extrapolation graphique comme l'avaient fait Cleverdon et ses collaborateurs (loc. cit.) : les résultats obtenus de cette manière se sont avérés plus cohérents, malgré les critiques que l'on peut faire à l'application de la méthode d'extrapolation mathématique dans les cas considérés (8).

2°) Détermination de la valeur de la constante d'association par spectrométrie infrarouge.

Nous avons mesuré la valeur de la constante d'association en appliquant la méthode décrite par Fuson, Pineau et Melle Josien (11) qui tient compte de l'effet d'auto-association des molécules de donneur.

Si c_A , c_B et c_X désignent respectivement les concentrations à l'équilibre en molécules de "donneur", d'"accepteur" et de complexe, la constante d'association

$$K_c = \frac{c_X}{c_A c_B}$$

peut être déterminée à partir de la seule mesure de c_A .

Si les molécules de "donneur" ne s'associaient pas entre elles, les valeurs de la densité optique mesurée au maximum d'absorption de la bande du donneur libre (due au vibreur N-H, dans le cas de la molécule du pyrrole), situé à la fréquence ν_0 , seraient proportionnelles à la concentration en molécules de donneur

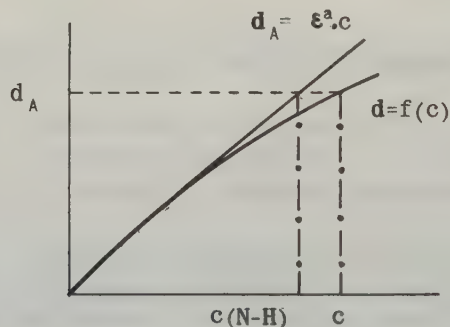
$$d_A(\nu_0) = \epsilon_A^a(\nu_0) \cdot c_A^* \quad (\text{loi de Beer-Lambert}).$$

Lorsque les molécules de donneur s'associent entre elles, la courbe $d_A(\nu_0) = f(c_A^*)$ s'écarte plus ou moins rapidement de la droite théorique de Beer-Lambert dont la pente $\epsilon_A^a(\nu_0)$ est alors déterminée par :

$$\epsilon_A^a(\nu_0) = \lim_{c_A^* \rightarrow 0} [d_A(\nu_0) / c_A^*]$$

Le tracé préalable de cette courbe et de sa tangente à l'origine permet donc, à partir d'une mesure de la densité optique $d_A(\nu_0)$, de connaître la concentration *effective* en vibreurs "libres" c_A^* , c'est-à-dire non liés entre eux par auto-association.

Dans le cas du pyrrole, un examen de la courbe suivante explique le principe de cette détermination de la concentration en vibreur N-H libre, $c(N-H) \simeq c_A^*$, à partir de la mesure de la densité optique, d , des solutions de concentration initiale en pyrrole : $c_A^* = c_{\text{mole/l}}$.



La méthode consiste alors à mesurer sur des solutions ternaires de A, B et S, la densité optique, $d_A(\nu_0)$, d'où l'on déduit la valeur de la concentration c_A^* , qui permet de calculer la valeur de K_c ; elle nécessite également d'opérer à des concentrations telles que $c_A^* < c_B^*$, pour les raisons que nous avons déjà indiquées (Chap. II-1er paragraphe).

3°) Mesure de la constante d'association, par spectrométrie ultraviolette.

Nous avons adopté pour cette détermination une méthode, mise au point par Bellon (9), basée sur la comparaison des coefficients d'absorption de lumière ultraviolette par des solutions mixtes de pyrrole, A, et de tétrahydropyranne, B, de concentration c_A très inférieure à 0,1 mole/l et de concentration c_B variant entre zéro et 1 mole/l environ.

Si on ajoute à une solution cyclohexanique de pyrrole (de concentration initiale c_A^0) des quantités croissantes d'un accepteur B, le coefficient d'absorption de la solution varie progressivement : si l'accepteur est transparent pour la longueur d'onde de la lumière incidente employée, on peut attribuer ce changement à la formation d'un complexe X (supposé de type 1:1) entre les molécules A et B, de coefficient d'absorption propre ϵ_X . En faisant cette hypothèse, le coefficient d'absorption des solutions ternaires a pour expression, en fonction des concentrations c ou des fractions molaires f à l'équilibre :

$$\bar{\epsilon} = \frac{\epsilon_A c_A + \epsilon_X c_X}{c_A^0}$$

$$\bar{\epsilon} = \frac{\epsilon_A f_A + \epsilon_X f_X}{f_A^0}$$

Pour déterminer la valeur de $\bar{\epsilon}$, non directement mesurable, Bellon (9) a proposé la méthode suivante.

Appelons $S(\lambda)$ la courbe d'absorption spectrale d'une solution, S_0 , de donneur A (de concentration initiale f_A^0); $M_1(f_B^0, \lambda)$, $M_2(f_B^0, \lambda)$, ..., $M_i(f_B^0, \lambda)$, ..., les courbes d'absorption spectrale des solutions obtenues en ajoutant à la solution S_0 des volumes d'accepteur B croissant régulièrement en progression géométrique de raison 2. La courbe $A'(\lambda)$, représentant la variation du coefficient d'absorption du complexe X, peut être construite point par point à partir des courbes expérimentales $S(\lambda)$ et $M_i(f_B^0, \lambda)$, par application de la relation (9) :

$$\frac{1}{SM_{i+1}} = \frac{1}{2 SM_i} + \frac{1}{2 SA'}$$

où SM_{i+1} , SM_i et SA' désignent, respectivement, les différences entre les ordonnées M_{i+1} , M_i , A' et S .

La concentration en "accepteur" B étant très grande par rapport à la concentration en "donneur" A, la constante d'association du complexe, K, exprimée en mole/mole, est reliée aux distances $M_i S$ et $M_i A'$ par l'équation :

$$\frac{M_i S}{M_i A'} = K \cdot f_B^0$$

Le tracé de la courbe de variation du rapport $\frac{M_i S}{M_i A'}$ en fonction de f_B^0 permet donc de déterminer la constante K.

RESULTATS DES MESURES EFFECTUEES

A) RESULTATS DES MESURES DE POLARISATION DIELECTRIQUE

Les résultats suivants sont relatifs, sauf indication contraire, à des mesures effectuées à $25 \pm 0,02^\circ$.

Nous rappelons brièvement la signification des symboles portés sur les tableaux de résultats ci-dessous :

n^* = nombre de solutions étudiées.

$w_{max.}$ = limite supérieure du domaine de concentration étudié;

$w_{min.}$ = limite inférieure de ce domaine.

$$\alpha = \frac{\partial \epsilon}{\partial w} \quad (\epsilon \text{ désigne la constante diélectrique de la solution})$$

$$\beta = \frac{\partial v}{\partial w} \quad (v \text{ désigne le volume spécifique de la solution})$$

μ est le moment dipolaire, dont la valeur est exprimée en unité debye

$$1 \text{ debye (D)} = 10^{-18} \text{ C.G.S. é.s.}$$

1°) Valeur du moment des divers solutés

a) Pyrrole et méthyl-N pyrrole.

Tableau I

SOLUTE	SOLVANT	n^*	$w_{max.}$	$\alpha = \alpha_0 + \alpha'w$	$-\beta$	$\mu \text{ (D)}$	BIBLIOGRAPHIE
Pyrrole	Cyclohexane	4	0,05	4,03-5,5 w	0,220	$1,75 \pm 0,02$	1,78 (12) 1,83 (13) 1,97 (14) recalculé (4) donne 2,05
	Cyclohexane(32°75)	4	0,03	4,02-1,1 w	0,208	$1,79 \pm 0,02$	
	Tétrachlorure de carbone	7	0,07	9,11-5 w	-0,394	$1,76 \pm 0,02$	
	Benzène	9	0,04	5,48	0,046	$1,83 \pm 0,02$	
	Dioxanne	6	0,03	8,65	-0,046	$2,15 \pm 0,02$	
Méthyl-N pyrrole	Cyclohexane	4	0,04	4,13-1,1 w	0,125	$1,96 \pm 0,02$	1,92 (15)
	Tétrachlorure de carbone	4	0,02	8,91	-0,456	$1,92 \pm 0,02$	
	Benzène	4	0,03	6,17-4,5 w	0,040	$1,98 \pm 0,02$	
	Dioxanne	4	0,03	6,38-(0,2) w	-0,130	$2,03 \pm 0,02$	

Tableau II

b) Acétanilides

COMPOSE	SOLVANT	n *	$w_{max.}$	$\alpha = \alpha_o + \alpha' w$	$-\beta$	$\mu (D)$	BIBLIOGRAPHIE
Acétanilide	Benzène	6	0,007	10,4+320 w	0,290	3,60 $\pm$ 0,05	4,01(16) ; 3,55(17) 3,72(18) ; 3,65(19)
Acétanilide	Dioxanne	3	0,005	14,1	0,008	3,88 $\pm$ 0,05	3,77(17) ; 4,02(20)
Orthochloro-acétanilide	Benzène	2	0,002	3,43	0,401	2,23 $\pm$ 0,05	
Métachloro-acétanilide	Benzène	3	0,020	9,81+250w	0,410	3,86 $\pm$ 0,04	
Métachloro-acétanilide	Dioxanne	3	0,010	13,1	0,190	4,19 $\pm$ 0,05	
Parachloro-acétanilide	Benzène	-	-	-	-	-	4,32(19)
Parachloro-acétanilide	Dioxanne	3	0,004	15,4	0,175	4,55 $\pm$ 0,05	
Dichloro-2', 5' acétanilide	Benzène	3	0,010	6,54	0,440	3,45 $\pm$ 0,05	
Dichloro-2', 5' acétanilide	Dioxanne	3	0,020	10,1	0,260	4,02 $\pm$ 0,05	
Méthyl-2' chloro-5' acétanilide	Dioxanne	3	0,010	17,5+(54) w	0,140	5,04 $\pm$ 0,1	
Orthonitro-acétanilide	Benzène	3	0,010	1,76	0,330	1,66 $\pm$ 0,03	1,76(20)
Orthonitro-acétanilide	Dioxanne	3	0,004	3,54	0,170	2,21 $\pm$ 0,04	2,43(20)
Métanitro-acétanilide	Benzène	-	-	-	-	-	5,04(20)
Métanitro-acétanilide	Dioxanne	3	0,007	17,1	0,210	4,95 $\pm$ 0,05	5,26(20)
Paranitro-acétanilide	Dioxanne	3	0,003	30,6	0,202	6,64 $\pm$ 0,1	7,09(20)
Dinitro-2', 4' acétanilide	Dioxanne	3	0,002	17,8	0,080	5,71 $\pm$ 0,1	
Dinitro-2', 6' acétanilide	Dioxanne	3	0,004	7,4	0,150	3,66 $\pm$ 0,05	
Méthyl-2' nitro-4' acétanilide	Dioxanne	3	0,003	31,0-(50) w	0,200	6,91 $\pm$ 0,1	
Méthyl-2' nitro-5' acétanilide	Dioxanne	3	0,005	30,1	0,162	6,81 $\pm$ 0,1	

Tableau II (suite)

COMPOSE	SOLVANT	n *	$w_{\max.}$	$\alpha = \alpha_a + \alpha'_w$	$-\beta$	$\mu (D)$	BIBLIOGRAPHIE
Nitro-2' chloro-4' acétanilide	Benzène	33	0,007	1,64	0,420	1,72±0,03	
Nitro-2' chloro-4' acétanilide	Dioxanne	2	0,003	3,16	0,270	2,25±0,04	
Chloro-2' nitro-4' acétanilide	Benzène	4	0,012	13,3	0,521	5,08±0,05	
Chloro-2' nitro-4' acétanilide	Dioxanne	3	0,010	17,2	0,352	5,39±0,06	
Dibromo-2', 6' nitro-4' acétanilide	Dioxanne	3	0,008	16,2	0,460	5,33±0,1	
Méthoxy-3' acétanilide	Benzène	3	0,005	9,26	0,250	3,73±0,04	

Tableau III

c) Bases azotées et éthers cycliques.

SOLUTE	SOLVANT	n *	$w_{\max.}$	$\alpha = \alpha_a + \alpha'_w$	β	$\mu (D)$	BIBLIOGRAPHIE
Triéthyl-amine	Cyclohexane	4	0,025	0,30+(1) w	0,102	0,67±0,04	μ (hexane) = 0,75 (21)
Propio-nitrile	Cyclohexane	4	0,025	18,0	0,091	3,45±0,04	3,65(22); recalculé (4) donne 3,51±0,05
Pyridine	Cyclohexane (32°75)	4	0,040	5,26	0,210	2,23±0,02	
Pyridine	Tétrachlorure de carbone (25°)	4	0,030	13,6	-0,370	2,31±0,02	2,33 (23)
Méthyl-4 pyridine	Tétrachlorure de carbone	4	0,030	15,5	-0,401	2,71 ₅ ±0,02	2,75 (23)
Triméthyl-2,4,6 pyridine	Tétrachlorure de carbone	5	0,030	8,05	-0,453	2,24±0,02	
Tétrahydro-pyranne	Cyclohexane (20°20)	5	0,080	2,35	0,126	1,53	μ (Tétrahydrofuranne) = 1,65 (24)
Dioxanne	Cyclohexane (20°20)	5	0,140	0,11	0,265	(0,40±0,05)	(voir 3° partie - Chap. II)

2°) Constante d'association et moment des complexes formés par le pyrrole.

a) Détermination du moment du complexe à partir de la valeur de la constante d'association.

Tableau IV

ACCEPTEUR (B)	SOLVANT	n *	K (l/mole)	w_B	$w_{A \text{ max.}}$	$\mu_x (D)$
Triéthylamine	Cyclohexane	9	9,2	0,015	0,015	$3,03 \pm 0,1$
Propionitrile	Cyclohexane	9	-	0,010	0,010	$< \sqrt{\mu_A^2 + \mu_B^2}$
Pyridine	Tétrachlorure de carbone	5	2,7	0,010 et 0,020	0,010	$3,57 \pm 0,1$
Méthyl-4 pyridine	Tétrachlorure de carbone	7	4,1	0,015	0,010	$3,75 \pm 0,1$
Triméthyl-2,4,6 pyridine	Tétrachlorure de carbone	7	4,1	0,010	0,010	$2,97 \pm 0,1$

b) Détermination simultanée des valeurs de la constante d'association et du moment du complexe.

Tableau V

ACCEPTEUR (B)	SOLVANT	TEMP.	n *	$w_{B \text{ min.}}$	$w_{B \text{ max.}}$	$w_{A \text{ max.}}$	$K_{l/mole}$	$\mu_x (D)$
Pyridine	Cyclohexane	32°75	30	0,009	0,05	0,025	$3,4 \pm 1$	$4,24 \pm 0,1$
Pyridine	Tétrachlorure de carbone	32°75	30	0,008	0,04	0,015	4 ± 2	$3,69 \pm 0,1$
Tétrahydro-pyranne	Cyclohexane	20°2	30	0,035	0,07	0,03	$4,8 \pm 1$	$3,15 \pm 0,1$
Dioxanne	Cyclohexane	20°2	30	0,050	0,15	0,03	$8,5 \pm 4$	$2,14 \pm 0,1$

B) RESULTATS DE L'ETUDE SPECTROMETRIQUE INFRAROUGE

Les densités optiques ont été mesurées à 3495 cm^{-1} , maximum de la bande d'absorption due aux vibreurs NH des molécules de pyrrole non associées. Un léger recouvrement de cette bande par la bande d'absorption due aux vibreurs NH des molécules associées a été corrigé graphiquement. La température d'expérience était de $22 \pm 2^\circ$.

Association du pyrrole avec la pyridine et ses dérivés méthylés, en solution chlorocarbonique.

Les mesures ont porté sur des solutions dont la concentration en "accepteur" était de l'ordre de 0,15 mole/l.

pyrrole ... pyridine	:	$K = 2,7 \pm 0,3\text{ l/mole};$
pyrrole ... méthyl-4 pyridine	:	$K = 4,1 \pm 0,4\text{ l/mole};$
pyrrole ... triméthyl-2,4,6 pyridine	:	$K = 4,1 \pm 0,4\text{ l/mole}.$

Auto-association du pyrrole en solution chlorocarbonique

Les mesures ont porté sur des solutions de pyrrole de concentration inférieure à 0,36 mole/l. Pour la signification des notations, voir 3ème partie - chap. I.

$K_{(A)} = 0,40 \pm 0,12\text{ l/mole}$ (valeur relative à la formation d'un dimère de type "ouvert").

$K_{(B)} = 0,20 \pm 0,06\text{ l/mole}$ (valeur relative à la formation d'un dimère "antiparallèle").

C) RESULTATS DE L'ETUDE SPECTROMETRIQUE ULTRAVIOLETTE.

Association, en solution cyclohexanique, du pyrrole avec le tétrahydropyranne.

Deux séries de mesures effectuées, à deux longueurs d'ondes distinctes ont donné pour valeur moyenne, à $20 \pm 1^\circ$:

$\lambda = 245,0\text{ m}\mu$: $K = 40 \pm 20\text{ mole/mole};$

$\lambda = 267,7\text{ m}\mu$: $K = 41 \pm 5\text{ mole/mole}.$

Nous avons alors adopté la valeur :

$$K = 40 \pm 12\text{ mole/mole}$$

soit :

$$K = 4,3 \pm 1,3\text{ l/mole}.$$

DEUXIEME PARTIE

STRUCTURE MOLECULAIRE DES COMPOSES ETUDIES

CHAPITRE I

STRUCTURE MOLECULAIRE DES "DONNEURS"

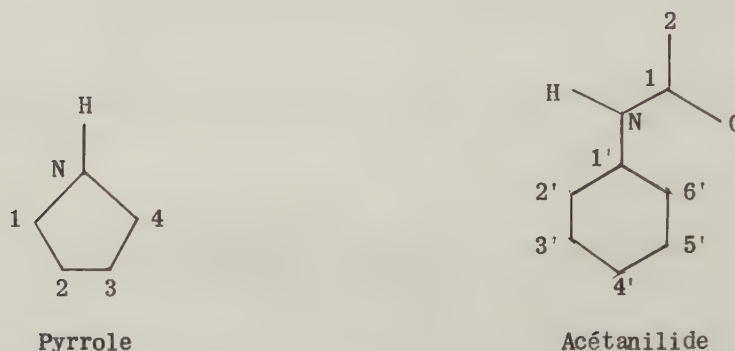


Fig. 1

A) STRUCTURE DE LA MOLECULE DE PYRROLE

D'après une récente étude par spectroscopie en micro-ondes (25), la molécule de pyrrole est plane, de symétrie C_{2v} ; les valeurs suivantes des distances interatomiques ont été déterminées, (fig. 1):

$$\begin{array}{ll} C_2 - C_3 = 1,37 \text{ \AA}; & C_3 - C_4 = 1,43 - 1,44 \text{ \AA}; \\ N - H = 0,99 \text{ \AA}; & N - C = 1,38 - 1,39 \text{ \AA}; \end{array}$$

les angles CNC seraient de 108° , les angles CNH de 120° .

Le moment électrique de cette molécule est dirigé de l'atome d'azote vers l'intérieur du cycle (25); nous avons admis pour le dérivé N-méthylé du pyrrole une structure et une direction du moment électrique identiques. La valeur des moments, mesurée par nous au sein de divers solvants, est indiquée dans le tableau I (1ère partie).

B) STRUCTURE MOLECULAIRE DE L'ACETANILIDE ET DE SES DERIVES SUBSTITUES

1) Présentation du problème

L'architecture de la molécule d'acétanilide (fig. 1) est particulièrement difficile à préciser; l'analyse de son moment dipolaire exige en effet la connaissance de l'état d'hybridation de l'atome d'azote acétanilidique. Cet atome serait dans l'état d'hybridation sp^3 , si les trois liaisons qui en sont issues forment entre elles des angles de $109^\circ 5'$, voisins de l'angle tétraédrique comme dans le cas de la molécule d'aniline (26), (27); nous désignerons par le symbole I-a, le modèle de la molécule d'acétanilide incluant cet atome d'azote $N(sp^3)$. L'atome d'azote acétanilidique, serait, par contre hybridé sp^2 , si les 3 liaisons qui en sont issues,

sont coplanaires, formant alors entre elles un angle de 120° , comme dans la molécule d'acétamide, ou de méthyl-N-acétamide (28), (29). Nous représenterons le modèle de la molécule d'acétanilide où l'atome d'azote est hybridé de cette manière par I-b.

De plus, il nous faudra considérer l'éventualité de l'existence d'une torsion de la liaison $C(1')-N$, d'un angle ψ , et de la liaison $C(1)-N$, d'un angle φ

Dans le paragraphe suivant, nous analyserons quelques propriétés physico-chimiques de l'acétanilide qui permettent d'opter pour l'un des deux modèles proposés, I-a ou I-b.

2) Analyse de quelques propriétés physico-chimiques de l'acétanilide

a) Énergie de résonance -

Nous pourrions comparer la valeur de l'énergie de résonance de la molécule $PhNHCOC_2H_5$ (analogue à la molécule d'acétanilide), déterminée par Syrkin et Dyatkina (30): 19,2 Kcal/mole, à celles relatives aux modèles I-a et I-b qu'il est possible d'évaluer *a priori*, bien que ce dernier calcul soit quelque peu incertain car il dépendrait, dans une certaine mesure, des valeurs des angles éventuels de torsion, φ et ψ

L'énergie de résonance du système I-a serait égale à la somme de l'énergie de résonance, E_1 , du radical $Ph-N$ et de celle relative à un système hypothétique $C(1')N(sp^3)COCH_3$, E_2 . Si nous retenons la détermination récente de l'énergie de conjugaison de l'aniline, 4 Kcal/mole, déduite de sa constante de basicité (31), il conviendrait d'attribuer au terme E_1 une valeur inférieure à 4 Kcal, s'il existait une torsion ψ de la liaison $C(1')-N$. Une paire d'électrons occupant une orbitale hybridée sp^3 d'un atome d'azote hybridé de cette manière est beaucoup moins apte à entrer en conjugaison que la paire occupant l'orbitale p_z^2 d'un atome d'azote hybridé (sp^2); la valeur de E_2 est donc certainement très inférieure à 20 Kcal (valeur de l'énergie de conjugaison du système $C(1')N(sp^2)HCOCH_3$, d'autant plus qu'une éventuelle torsion φ , de la liaison $C(1)-N$, la réduirait davantage; ces considérations permettent donc de prévoir, pour le système I-a, une valeur de l'énergie de résonance très inférieure à 20 Kcal/mole.

Les données du calcul précédent, appliquées au calcul de l'énergie de résonance du système I-b conduisent à une valeur égale à la somme d'un terme se rapportant à la conjugaison au sein du fragment $Ph-N(sp^2)$, de valeur supérieure à 4 Kcal, et d'un terme relatif à l'effet mésomère présent dans le fragment $C(1')N(sp^2)HCOCH_3$, d'une valeur de 20 Kcal (32); ces valeurs seraient un peu réduites par d'éventuelles torsions φ et ψ ainsi que par l'entrée en compétition de la conjugaison entre l'atome d'azote et le radical carbonyle, d'une part, l'atome d'azote et le radical phényle, d'autre part.

Seul ce dernier calcul paraît conduire à une valeur de l'énergie de résonance assez élevée pour être compatible avec celle mesurée par Syrkin et Mme Dyatkina. Leur comparaison confirmerait l'existence de l'effet de compétition, envisagé ci-dessus, qui réduirait l'intensité de la conjugaison au sein de chacun des deux fragments considérés.

Nous pouvons aussi comparer la valeur de la constante de basicité de l'acétanilide, de l'ordre de 10^{-13} (33), à celles du méthyl-N acétamide, $3,2 \cdot 10^{-12}$ ou du cyclohexyl-N acétamide, $3,4 \cdot 10^{-12}$, (34), d'une part, et à celle de l'aniline $3,5 \cdot 10^{-10}$ (32), d'autre part; ces valeurs paraissent indiquer que, pour l'acétanilide comme pour les autres imides (34), le proton se fixe sur l'atome d'oxygène cétonique et non sur l'atome d'azote. La faible différence entre les basicités de l'acétanilide et des imides qui lui sont le plus directement comparables, comme le cyclohexyl-N acétamide, pourrait n'être due qu'à certains facteurs déjà signalés

(compétition des effets de conjugaison, torsion de liaisons), présents seulement dans la molécule d'acétanilide et non nécessairement à un changement de l'état d'hybridation de l'atome d'azote, qui conserverait l'état sp^2 comme dans le cas des imides alcoyle-NHCOCH₃.

J.W. Smith, se référant seulement au caractère faiblement basique de l'acétanilide, adopta, dans un travail (19) entrepris simultanément au nôtre (35), (36), le modèle I-a pour la molécule d'acétanilide. Une analyse plus complète des données sur la basicité, qui sont à rapprocher des données sur la valeur de l'énergie de résonance, nous a conduit à un choix différent, que nous venons d'expliciter.

b) Données spectroscopiques -

L'examen des spectres infrarouges (37) et ultraviolets (38) de l'acétanilide indique également une conjugaison simultanée de l'atome d'azote avec le groupement phényle et avec le groupement carbonyle. Par ailleurs, on a noté (39) l'analogie des spectres d'absorption par résonance magnétique nucléaire du phényl-N acétamide et de l'acétanilide (champ de résonance très bas et raie élargie, du proton lié à l'atome d'azote); ces caractéristiques sont, par contre, notablement différentes de celles du spectre de l'aniline (raie fine et champ de résonance élevé). Ces résultats seraient à rapprocher du choix que nous avons fait d'un modèle acétamidique (I-b) pour la molécule d'acétanilide.

L'état d'hybridation de l'atome d'azote étant déterminé, nous pouvons préciser les éléments de calcul qui permettent de déduire la configuration moléculaire de l'acétanilide, à partir de la valeur expérimentale de son moment dipolaire.

3) Eléments de calcul

Le moment du groupement HNCCH₃ a été évalué à partir de la valeur expérimentale du moment du méthyl-N acétamide, 3,55D (40), des moments de liaison $\mu(H-N) = 1,26$ D, $\mu(C-N) = 0,85$ D (41), $\mu(C=O) = 2,83$ D (ces valeurs de $\mu(C-N)$ et $\mu(C=O)$ incluant le moment du radical méthyle) et des valeurs d'angle indiquées pour la molécule de méthyl-N acétamide (42).

Admettant, d'autre part, pour valeur du moment d'effet inductif, μ_i , de l'atome d'azote dans le système des électrons du groupement phényle, la même valeur qu'au sein de la molécule d'aniline, nous pouvons en déduire la valeur du moment mésomère μ_m du radical (Ph-N) acétanilidique, 1,09 D *. Cette valeur est inférieure à la valeur relative au fragment Ph - N anilinique, - 1,40 D (45), ce qui est en accord avec un calcul théorique de Baba et Suzuki (38).

* Ce résultat a été obtenu en comparant les valeurs de la constante de substitution de Hammett, $(\sigma_R)_{\text{Ph}}$, définie selon Taft, Jr., et collaborateurs (43), relatives aux molécules d'acétanilide et d'aniline, 0,25 et 0,48, respectivement; ces constantes seraient proportionnelles aux charges π présentes sur les atomes de carbone substitués (44) :

$$\frac{0,48}{0,25} = \frac{q_m - q_i}{q'_m - q_i} \qquad \frac{0,48}{0,25} = \frac{\mu_m / R_m - \mu_i / R_i}{\mu'_m / R_m - \mu_i / R_i} ;$$

la valeur du moment mésomère du fragment Ph - N est, dans l'aniline, $\mu'_m = -1,40$ D (45); R_m et R_i sont les distances séparant les barycentres des charges positives et négatives, relatifs aux moments μ_m et μ_i , respectivement, $R_m = (C_{ar} - C_{ar}) + (C_{ar} - N) = 2,8 \text{ \AA}$, $R_i = (C_{ar} - C_{ar}) = 1,4 \text{ \AA}$

4) Moment électrique et structure de l'acétanilide

Le modèle I-b que nous avons retenu, implique le fait que le groupement NHCOCH_3 possède une structure acétamidique; en particulier, les liaisons $\text{H}-\text{N}$ et $\text{C}=\text{O}$ seraient en position trans (fig. 1) : ce point est aisément confirmé par le fait que le moment dipolaire du parachloroacétanilide, 4,32 D, est supérieur au moment de l'acétanilide 3,60 D (voir Fig. 2). Dans ces conditions, les torsions φ et ψ des liaisons $\text{C}(1)\text{N}$ et $\text{C}(1')\text{N}$, dont nous avons envisagé l'éventualité, seraient effectivement dues à une importante interaction stérique entre l'atome d'oxygène cétonique et l'atome d'hydrogène fixé au carbone 2' du cycle phénylique. On ne peut calculer simultanément l'ampleur de ces deux torsions à partir du moment électrique de l'acétanilide. Une éventuelle torsion ψ se manifesterait toutefois sur la valeur du moment mésomère du groupement $\text{Ph}-\text{N}$; celle-ci a été calculée à partir de données expérimentales concernant la molécule d'acétanilide, et ainsi tient compte implicitement de cet éventuel effet de torsion. En conséquence, nous avons seulement calculé la valeur du paramètre de configuration φ , angle défini à partir de la position coplanaire des liaisons $\text{N}-\text{H}$ et $\text{C}=\text{O}$. L'étude radiocristallographique du cristal d'acétanilide (46) a conduit à une valeur de l'angle φ' entre les plans des radicaux phényle et NCO de $37^\circ 54'$; la valeur de cet angle φ' ne serait directement comparable à la valeur de l'angle φ , pour l'acétanilide cristallisé, que si la torsion ψ de la liaison $\text{C}(1')-\text{N}$ est négligeable. Smith a indiqué pour la molécule d'acétanilide (en solution) : $\varphi = 30^\circ$ à 38° , valeur calculée à partir d'un modèle de la molécule (I-a) qui nous paraît peu probable (19).

Notre calcul à partir des données que nous avons précisées et de la valeur mesurée du moment de l'acétanilide en solution benzénique, 3,60 D, conduit à la valeur :

$$\varphi = \text{angle de torsion de la liaison } \text{C}(1)-\text{N} = 46 \pm 5^\circ$$

$$[\varphi = \text{angle entre les plans } \text{C}(1')-\text{N}-\text{C}(1) \text{ et } \text{N}-\text{C}(1)\text{OC}(2)]$$

5) Moment électrique et structure des dérivés substitués de l'acétanilide.

a) Dérivés substitués en para -

Comparons les valeurs des moments de ces dérivés, mesurées en solution benzénique et dioxannique, à celles que l'on peut calculer *a priori*, en admettant pour leur molécule une configuration analogue à celle de l'acétanilide : (Tableau I)

Tableau I

Substituant	p-chloro		p-bromo	p-méthyl	p-nitro
Solvant	Benz.	Diox.	Benz.	Benz.	Diox.
μ (observé)	4,32 (19)	4,55	4,36 (19)	3,74 (19)	6,64
μ (calculé)	4,53	4,84	4,50	3,47	6,64

On observe un assez bon accord entre les valeurs mesurées et calculées, ce qui est en faveur de la configuration proposée pour la molécule d'acétanilide non substituée. Cet accord assez satisfaisant a été obtenu sans faire intervenir l'existence d'un éventuel moment d'in-

teraction $\mu(N \dots p\text{-substituant})$ *; il existe une relation monotone entre le moment mésomère d'une molécule $\mu_m(\text{Ph}-X)$ et le moment d'interaction $\mu(X \dots \text{NO}_2)$ de la molécule $p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ (47) et l'absence d'un moment d'interaction notable $\mu(N \dots p\text{-substituant})$ est donc en accord avec la faible valeur du moment mésomère $\mu_m(\text{Ph}-N)$ que nous avons adoptée pour nos calculs.

Configuration des composantes du moment
du parachloroacétanilide

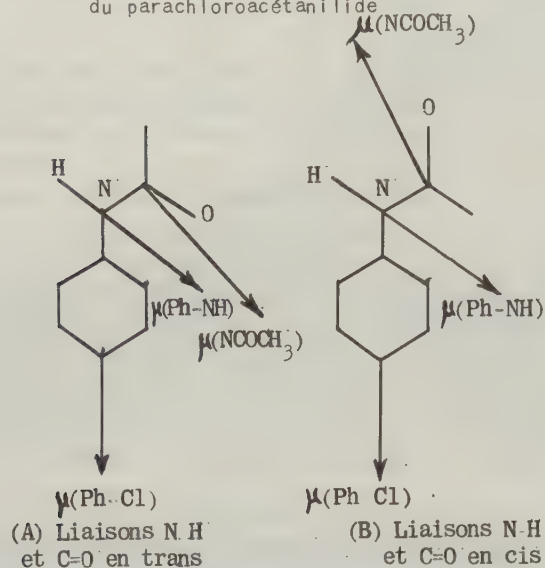


Fig. 2

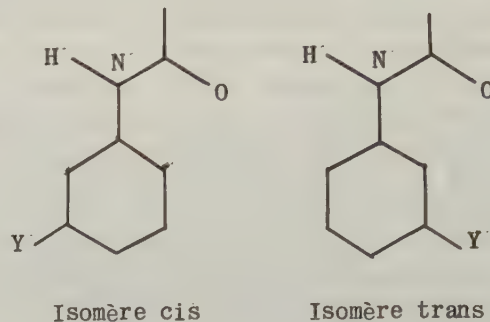


Fig. 3

b) Dérivés substitués en méta.

- Examen des moments des métachloro et métanitro acétanilides.

Nous pouvons prévoir que les molécules de métachloro et métanitroacétanilide existent sous deux formes, *cis* et *trans* (en ce qui concerne la position respective des liaisons N—H et C-substituant) (fig. 3). Il est alors possible de calculer *a priori* le moment de chacune de ces formes, μ_{cis} et μ_{trans} , d'où on déduit une valeur moyenne, $\bar{\mu}$, du moment de l'acétanilide, obtenue en supposant l'existence d'un mélange équi-moléculaire des deux formes.

Ce calcul a été effectué à partir de la valeur de φ déjà déterminée et en remarquant que l'éventuelle existence d'une torsion ψ (certainement petite) aurait peu d'influence sur notre calcul. Les valeurs de $\bar{\mu}$ ainsi calculées sont comparées, dans le tableau II, aux valeurs mesurées des moments.

Composé	Solvant	$\mu(cis)$	$\mu(trans)$	$\bar{\mu}^{(a)}$	$\mu_{exp.}$
Métachloroacétanilide	Benzène	3,25 D	5,04 D	4,24 D	3,86 D
	dioxanne	3,49	4,94	4,27	4,19
Métanitroacétanilide	Benzène	4,05	7,29	5,89	(4,70) ^(b)
	dioxanne	4,20	7,61	6,14	4,95

(a) $\bar{\mu} = \sqrt{\mu^2(cis) + \mu^2(trans)}$

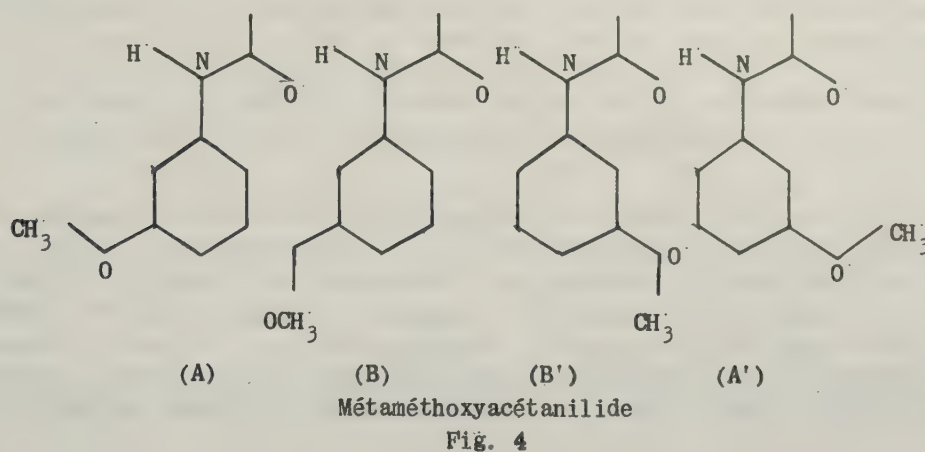
(b) Admis

D'après ces valeurs, l'isomère *cis* serait le plus abondant, particulièrement dans le cas du métanitroacétanilide. Ce fait est explicable si l'on remarque que le potentiel de répulsion électrostatique [entre le groupement carbonyle [$\mu(C=O) = 2,4$ D] et le substituant] qui diminue la stabilité de l'isomère *trans*, est plus important dans le cas du dérivé nitré [$\mu(C\text{-NO}_2) = 3,0$ D] que dans le cas du dérivé chloré. [$\mu(C\text{-Cl}) = 1,5$ D].

* Si l'on adoptait, par exemple, pour la molécule de paranitroacétanilide un moment d'interaction $\mu(N \dots p\text{-NO}_2) = 0,5$ D, la valeur du moment calculé deviendrait : 7,12 D.

- Examen du moment du métaméthoxyacétanilide.

Le substituant méthoxy, fixé dans le plan du cycle benzénique en raison de son effet mésomère, peut vraisemblablement adopter deux positions A et B dans chacun des isomères *cis* et *trans*, selon l'orientation de la liaison O - CH₃ (fig. 4). Si l'on suppose l'existence d'un mélange équimoléculaire de ces 4 formes, le calcul du moment moyen $\bar{\mu}$ conduit à une valeur $\bar{\mu} = 3,81$ D en accord avec la valeur expérimentale $\mu = 3,73$ D ce qui confirme cette hypothèse.



En conclusion, l'examen des moments des dérivés substitués en méta de l'acétanilide, conduit à préciser les formes sous lesquelles existeraient ces composés, ainsi que leur proportion relative.

La cohérence des divers résultats obtenus permet aussi de confirmer la valeur du paramètre de configuration, $\varphi = 46^\circ$, à laquelle tous nos calculs ont fait appel.

- Dérivés substitués en ortho.

Nous avons groupé dans ce paragraphe l'étude des moments des dérivés substitués uniquement en ortho et l'étude des moments des dérivés substitués simultanément en ortho et méta. Des difficultés d'interprétation, dues à l'existence de divers effets groupés généralement sous le nom d'effet ortho, entacheront d'une certaine incertitude les conclusions concernant la structure des dérivés di-substitués en ortho, où cet effet est particulièrement notable. Les dérivés substitués en ortho pourraient exister sous deux formes isomères T et C (fig. 5) selon la direction, parallèle ou non, des liaisons C-substituant et C=O; l'analyse des moments dipolaires qui suit nous a permis, dans la plupart des cas, de préciser la forme sous laquelle existerait le composé étudié.

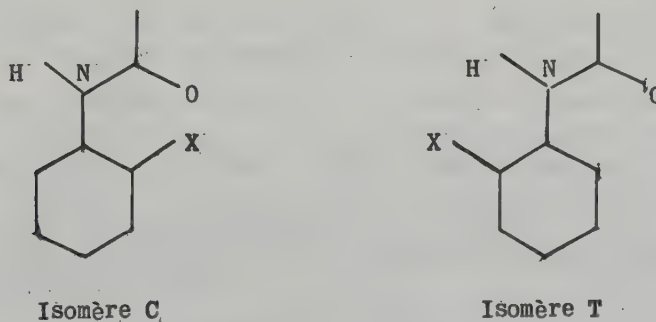


Fig. 5

∞) orthométhylacétanilides.

En raison de la très faible valeur du moment du radical tolyle (0,35 D), les moments des formes T et C, 3,90 et 3,53 D, ainsi que celui d'un mélange équimoléculaire de ces deux formes, 3,72 D (valeurs calculées), sont voisins entre eux et de valeur peu différente de celle donnée par l'expérience : 3,71 D (19). Il paraît alors difficile de préciser, sur ces seules bases, la structure de ce dérivé.

Nous pouvons toutefois lever cette indétermination en comparant les résultats obtenus lors de l'étude du métanitroacétanilide à ceux que donne l'analyse du moment du méthyl-2' nitro-5' acétanilide.

métanitroacétanilide	$\bar{\mu} = 6,14 \text{ D}$	$\mu_{\text{exp}} = 4,95 \text{ D}$
méthyl-2' nitro-5' acétanilide	$\bar{\mu} = 6,99 \text{ D}$	$\mu_{\text{exp}} = 6,81 \text{ D}$

La différence entre les valeurs des moments $\bar{\mu}$ (correspondant à un mélange équimoléculaire des isomères) et du moment expérimental, μ_{exp} , de 1,19 D dans le cas du métanitroacétanilide, nous avait conduit à postuler une prédominance de l'isomère cis; cette différence est réduite à 0,18 D dans le cas du méthyl-2' nitro-5' acétanilide; un nouvel effet apparaît donc avec le substituant placé en ortho sur cette même molécule : il tend à réduire la prédominance de l'isomère cis; il ne peut donc s'agir que d'une très importante interaction entre le substituant méthyle placé en ortho sur l'isomère C et le groupement carbonyle (fig. 6).

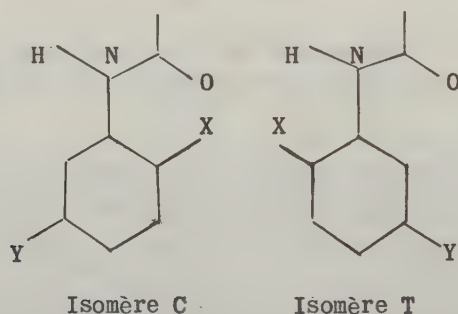


Fig. 6

Ces considérations simples montrent l'importance de l'effet de proximité entre les groupements méthyle et carbonyle dans la forme trans de la molécule d'orthométhylacétanilide; il est alors possible d'affirmer que cette molécule existe surtout sous la forme T.

β) orthochloroacétanilides.

Le moment de l'orthochloroacétanilide, de 2,23 D en solution benzénique, est en accord avec le moment calculé pour la forme T, 2,33 D, plutôt qu'avec celui calculé pour la forme C, 4,50 D; nous pouvons donc conclure à la seule existence de cette forme T.

La structure C est sans doute écartée en raison du potentiel de répulsion stérique et électrostatique entre les groupements C-Cl et C=O. La forme T pourrait être stabilisée par une éventuelle liaison hydrogène intramoléculaire N—H ... Cl; les travaux antérieurs (48), (49) n'ont pas mis en évidence avec certitude un tel cycle de chélation; l'existence de ce cycle paraît probable si l'on remarque que l'orthochloroacétanilide, contrairement à l'acétanilide et au méthachloroacétanilide, ne donne pas lieu au phénomène d'auto-association en solution (voir 3ème partie).

Il est aisé de prévoir pour la molécule de dichloro-2,5' acétanilide une valeur de

son moment voisine de celle du moment de l'acétanilide non substitué; nous avons effectivement mesuré les valeurs suivantes :

	benzène	dioxanne
acétanilide	3,60	3,88
dichloro-2', 5' acétanilide	3,45	4,02

La comparaison de ces valeurs ne permet pas de confirmer l'existence de la forme T mais elle précise le fait que les paramètres de configuration des dérivés monosubstitués en ortho (angle φ , en particulier) sont certainement très peu différents de ceux relatifs à la molécule d'acétanilide non substitué. L'existence de la seule forme T est plutôt confirmée par l'examen des moments du chloro-2' nitro-4' acétanilide qui conduit, de la même façon, au résultat déjà trouvé pour l'orthochloroacétanilide (Tableau III).

Composé	Solvant	μ (T)	μ (C)	μ (exp.)
Orthochloroacétanilide	Benzène	2,33 D	4,50 D	2,33 D
Chloro-2' nitro-4' acétanilide	Benzène	5,34	6,49	5,08
-	Dioxanne	5,51	6,82	5,34

·X) orthonitroacétanilide

La configuration la plus probable de la molécule d'orthonitroacétanilide est certainement de type T, si l'on remarque que la valeur du moment mesuré en solution benzénique, 1,66 D, est en accord avec la valeur calculée pour la structure T, 1,90 D [la configuration posséderait, pour sa part, un moment de 6,01 D].

La configuration T serait stabilisée par une liaison hydrogène interne $\text{NH} \dots (\text{NO}_2)$; cette hypothèse est compatible avec le fait que l'auto-association de ce composé n'apparaisse pas en solution benzénique (voir 3ème partie). L'examen du spectre infrarouge de l'orthonitroacétanilide (50) confirmerait aussi cette hypothèse.

L'écart entre les moments expérimental, 2,21 D, et calculé pour la forme T, 1,83 D, est plus grand pour le moment observé en solution dioxannique; il se pourrait que le cycle de chélation $\text{NH} \dots (\text{NO}_2)$ soit détruit dans une partie des molécules par l'action de ce solvant susceptible de s'associer au soluté en formant des liaisons $\text{NH} \dots \text{O}$. Bien que moins satisfaisante, la comparaison des valeurs des moments calculé et mesuré permet toutefois de retenir la probabilité d'une structure T, en solution dioxannique.

Il est intéressant de remarquer qu'une éventuelle rotation de 90° du radical nitro autour de son axe de symétrie, $\text{C}-\text{N}$, consécutive à un effet de proximité des groupements NH et NO_2 , ne peut être révélée ici car elle ne modifierait que très peu les valeurs des moments calculées pour les formes C et T.

Deux dérivés substitués en para de l'orthonitroacétanilide ont été étudiés : le nitro-2' chloro-4' acétanilide (I) :

μ (benzène) = 1,72 D μ (dioxanne) = 2,25 D,
et le dinitro-2', 4' acétanilide (II) :

μ (dioxanne) = 5,71 D.

Les moments calculés pour les configurations T et C seraient, respectivement :

$$(I) : \mu(T) = 2,25 \text{ D (benzène)}, \quad \mu(T) = 2,29 \text{ D (dioxanne)},$$

$$(I) : \mu(C) = 5,89 \text{ D (benzène)}, \quad \mu(C) = 5,89 \text{ D (dioxanne)};$$

$$(II) : \mu(T) = 4,20 \text{ D (dioxanne)},$$

$$(II) : \mu(C) = 7,65 \text{ D (dioxanne)}.$$

L'accord entre les moments expérimentaux et calculés est nettement meilleur pour la configuration T en ce qui concerne le premier de ces dérivés : la différence observée, de 0,53 D peut être due au fait que le moment de l'orthonitroacétanilide est inférieur de 0,24 D à celui correspondant à la forme T et que celui du parachloroacétanilide est inférieur de 0,2 D à celui calculé par additivité simple; ces deux effets de réduction se retrouveraient sans doute dans la molécule de nitro-2' chloro-4' acétanilide. Ces considérations ne pourraient expliquer pourtant la valeur trouvée pour le moment, au sein du dioxanne, du nitro-2' chloro-4' acétanilide, que si l'on fait aussi intervenir un effet de "déchélation" (entraînant sans doute une certaine torsion $\Psi(\text{Ph}-\text{N})$, sous l'action du dioxanne, dans une partie des molécules du soluté.

Le moment en solution dioxannique du dinitro-2', 4' acétanilide est relativement élevé; il excède de 1,51 D celui calculé pour la configuration T, sans doute privilégiée. Cette grande différence ne peut être due à la présence de moments d'interaction $\mu(\text{NHCOCH}_3 \dots \text{o-NO}_2)$ et $\mu(\text{NHCOCH}_3 \dots \text{p-NO}_2)$, non observés dans les molécules d'orthonitro et de paranitroacétanilide. Un effet de "déchélation" par le solvant actif, dans une partie des molécules, aurait bien pour conséquence un accroissement du moment, mais celui-ci ne serait que de 0,4 D environ si l'on se réfère à ce que l'on constate dans le cas de l'orthonitroacétanilide.

δ) dibromo-2', 6' nitro-4' et dinitro-2', 6' acétanilide.

Leur moment, en solution dioxannique, a été trouvé égal à 5,33 et à 3,66 D, respectivement.

La présence de deux substituants encombrants en ortho du groupement substituant principal rend délicates les interprétations.

Le moment du dibromo-2', 6' nitro-4' acétanilide calculé à partir des moments de l'acétanilide, 3,88 D, et du bromobenzène, 1,64 D (51), est de 5,5 D, compatible avec son moment expérimental. Pourtant de sérieux effets de perturbation existent certainement dans cette molécule, modifiant fortement la géométrie du système acétanilidique.

L'interaction stérique entre la liaison N—C(1) et une des liaisons C—Br tendrait à accroître la torsion, Ψ , du radical Ph—N autour de l'axe C(1')—N. Un effet de ce type a été suggéré par J. W. Smith et Miss S. M. Walshaw (52) pour expliquer la valeur du moment du tribromo-2, 4, 6-méthyl-N aniline. Un léger accroissement de l'angle $\Psi(\text{Ph}-\text{N})$ rendrait compte de l'écart entre les moments expérimental et calculé du dibromo-2', 6' nitro-4' acétanilide.

Si la torsion Ψ reste petite, un accroissement de l'angle de torsion $\varphi[\text{C}(1)-\text{N}]$ du radical COCH_3 peut aussi se produire : il tendrait également à faire décroître la valeur du moment.

Ignorant le champ de force de la molécule, il est impossible de fixer l'ampleur relative de ces deux types de distorsion mécanique de la molécule.

Les mêmes causes de déformation structurale se retrouvent sans doute dans la molécule

de dinitro-2', 4' acétanilide, mais leur ampleur y est différente. Si les effets électrostatiques sont accrus, car le moment $\mu(\text{C}-\text{NO}_2)$, 3,0 D, est deux fois plus grand que $\mu(\text{C}-\text{Br})$, 1,5 D, les effets purement stériques y sont moindres s'il se produit une torsion des radicaux nitro autour de leur propre axe de symétrie $\text{C}-\text{N}$.

En conclusion, cette étude des moments des dérivés ortho-substitués de l'acétanilide nous a permis, dans la presque totalité des cas, d'apporter une contribution à la connaissance de leur structure préférentielle.

L'étude de la structure des acétanilides, qui devait précéder l'examen de leur auto-association en solution, nous a conduit, dans son ensemble, à un grand nombre de résultats dont la cohérence confère un poids accru à l'analyse de la structure de la molécule d'acétanilide non substituée que nous proposons.

CHAPITRE II

STRUCTURE MOLECULAIRE DES "ACCEPTEURS"

A) STRUCTURE MOLECULAIRE DES BASES AZOTEES

1) Triéthylamine

D'après une étude récente des polarisibilités optiques (53), la molécule de triéthylamine posséderait une configuration de symétrie C_{3v} ; en conséquence, son moment serait dirigé suivant l'axe ternaire de la pyramide de sommet N, allant de l'atome d'azote vers l'extérieur de cette pyramide.

2) Pyridines

La molécule de pyridine est plane, de symétrie C_{2v} , comme l'a montré un examen par spectroscopie en micro-ondes (54) et son moment est dirigé suivant l'axe de symétrie moléculaire, de l'atome d'azote vers l'extérieur du cycle. Il en va donc de même pour les molécules de méthyl-4 pyridine et de triméthyl-2, 4, 6 pyridine qui conservent la symétrie de la molécule de pyridine.

3) Propionitrile

La configuration spatiale de la molécule de propionitrile est fixée sans ambiguïté, trois de ses atomes (C, C et N) étant en ligne droite (55); son moment, qui résulterait essentiellement du moment de la paire libre de l'atome d'azote, voir par exemple (56), serait dirigé suivant l'axe de la triple liaison $C \equiv N$, de l'atome de carbone vers l'atome d'azote.

B) CONFIGURATION MOLECULAIRE DE DEUX ETHERS CYCLIQUES

1) Dioxanne

Si l'on adopte pour valeur de la polarisation optique de la molécule de dioxanne la valeur de sa réfraction expérimentale pour la raie D du sodium, son moment, en solution cyclohexanique, à 25°, est : $0,40 \pm 0,05$ D. Des valeurs pratiquement égales ont été communiquées antérieurement, par divers auteurs (57), (58) qui ont fait la même hypothèse quant à la valeur de la polarisation optique du dioxanne.

En phase gazeuse, le moment du dioxanne serait soit nul (59), soit de 0,43 D (60): les difficultés de mesure en phase vapeur ne permettent pas de décider si la molécule possède ou non un moment permanent.

Yasumi et Shirai (57) ont montré que le dioxanne est apolaire, sa polarisation possédant

sensiblement la même valeur en phase liquide pur, en phase solide ou en solution à diverses températures [voir encore (61)]. L'absence d'un moment dipolaire permanent pour la molécule de dioxanne est également indiquée par le fait que ce composé n'absorbe pas par pertes diélectriques (62)

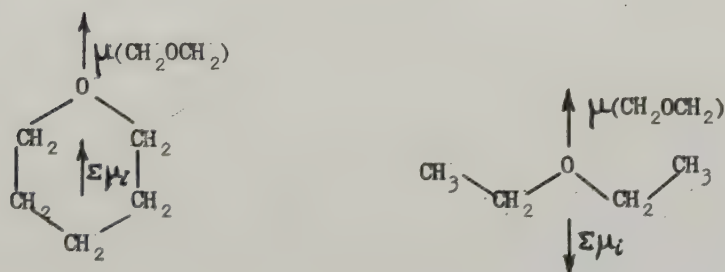
Le modèle moléculaire "en chaise" n'est pas compatible d'ailleurs avec la présence d'un moment électrique permanent.

Retenant pour notre étude cette dernière proposition, il paraît préférable d'attribuer le moment de 0,4 D, calculé pour le dioxanne, à un effet de "polarisation de vibration" tel que l'ont défini Davidson et Sutton (63).

2) Tétrahydropyranne

La configuration préférentielle du tétrahydropyranne est également de type "chaise" et l'angle C-O-C y possède une valeur de $110-111^\circ$, identique à celle de l'angle C-O-C, au sein de la molécule de tétrahydrofuranne; les valeurs des moments de ces deux molécules sont d'ailleurs très voisines (1,53 et 1,65 D); leur moment dipolaire est dirigé suivant la bissectrice extérieure de l'angle C-O-C.

Il nous paraît intéressant de préciser la raison pour laquelle le moment des éthers cycliques à 5 ou 6 atomes est supérieur de 0,4 D à celui des éthers aliphatiques ouvert R_2O (1,2 - 1,3 D), bien que l'angle C-O-C possède la même valeur au sein de ces deux types de molécules [$111^\circ 37'$ dans la molécule de $(CH_3)_2O$ (64)] : dans la molécule de tétrahydropyranne, par exemple, la résultante des moments induits dans les radicaux méthylène et méthyle par le moment du radical CH_2OCH_2 , calculée par les équations de Frank (65), a le sens du dipôle inducteur; cette résultante est, par contre, de sens opposé au dipôle inducteur, dans le cas de l'oxyde d'éthyle (fig. 7).



Sens des moments induits résultants dans les molécules de tétrahydrofuranne et d'éther éthylique (supposée de configuration cis)

Fig. 7

TROISIEME PARTIE

EFFET DE SOLVANT ET
AUTO-ASSOCIATION DES MOLECULES EXAMINEES

L'étude de l'effet des solvants sur la molécule examinée précédera pour des raisons de méthode et de clarté d'exposition l'étude de l'auto-association de cette molécule en solution; nous retiendrons néanmoins le fait que ces deux phénomènes se manifestent en réalité de façon étroitement liée.

Dans tous les cas où la solubilité des composés étudiés nous y autorisait nous avons tenté de préciser l'effet des quatre solvants apolaires : cyclohexane, tétrachlorure de carbone, benzène et dioxane.

Une telle recherche nécessitait préalablement une mise au point sur les phénomènes dits "d'association moléculaire"; une excellente analyse de la notion de complexe moléculaire ayant été récemment publiée par Lascombe (66), à la suite d'une étude spectrométrique infrarouge, il nous suffira de préciser le point suivant : dans notre étude, nous avons réservé le nom de "complexe" à tout système résultant de l'association de molécules dont la cohésion serait principalement assurée par des forces autres que les forces d'attraction "dipôle-dipôle" (liaison hydrogène, par exemple).

Cette étude a conduit à des résultats, faisant appel à la distinction classique entre solvants "inertes" et solvants "actifs" au sujet desquels Lascombe (66) a discuté l'usage de ces termes; étant donnée la technique que nous avons le plus souvent utilisée, mesure de la polarisation diélectrique de solutions diluées, notre point de vue sur la notion d'effet de solvant était légèrement différent, parfois complémentaire, du point de vue spectrométrique; la valeur du moment d'un composé en solution peut différer de la valeur mesurée en phase vapeur : cette différence peut être simplement due à un effet de solvant "normal" qui existe pour tous les solutés et le solvant est alors dit "inerte"; cet effet normal résulterait (67) d'une certaine polarisation des molécules de solvant contigues à une molécule du soluté : un ensemble serait alors formé par une molécule de soluté et les molécules de solvant immédiatement voisines, et son moment serait généralement différent de celui de la molécule de soluté isolée; ces ensembles apporteraient, en s'orientant suivant l'axe du champ local, une polarisation qui n'est pas forcément égale à celle que donnerait l'orientation des molécules de soluté si elles étaient libres, en phase gazeuse par exemple; ainsi, le moment observé en solution différerait du moment du gaz.

A cet effet, "normal", peut se superposer un effet "anormal" lorsqu'apparaît une interaction plus étroite entre le soluté et le solvant : association soluté-solvant (ou "solvatation") due, par exemple, à des liaisons hydrogènes; le solvant est alors dit "actif" sur la molécule de soluté considérée.

Dans les cas où nous avons envisagé l'existence d'une auto-association de certaines molécules, les solutions étudiées étaient très diluées et nous avons donc admis que les complexes formés étaient essentiellement des dimères. Si les molécules s'associent anti-parallèlement, en formant un cycle, cette hypothèse est particulièrement justifiée. Si leur association s'effectue sous forme de "chaîne ouverte" (voir ci-dessous) notre hypothèse ne s'oppose nullement au fait que des multimères d'ordre supérieur à 2 puissent exister en plus grand nombre, dans des solutions plus concentrées.

CHAPITRE I

EFFET DE SOLVANT ET AUTO-ASSOCIATION DES MOLECULES DE "DONNEUR" EN SOLUTION

A) PYRROLE

L'étude de l'auto-association et l'analyse de l'effet des solvants sur le pyrrole ont déjà été abordés, de façon partielle, par diverses méthodes [spectroscopie Raman et infrarouge (68), (69); cryoscopie (70); polarisation diélectrique (14), (71)]

Aucune étude complète n'a jusqu'ici été effectuée. De plus, un grand nombre de travaux cités portait sur des mesures effectuées en solution benzénique. Or, à la suite des travaux de Fuson, Melle Josien, Powell et Utterback (72) signalant l'existence d'une association entre les molécules de pyrrole et celles de benzène, cette étude méritait d'être reprise; seule une mesure, par étude du spectre d'absorption de résonance magnétique nucléaire, du degré d'auto-association du pyrrole en solution cyclohexanique a été effectuée par Happe (73), parallèlement à notre travail (74).

I - Etude de l'effet de solvant

Pour mettre en évidence l'effet de solvant sur la liaison N—H pyrrolique, seule susceptible de donner lieu à une association soluté-solvant par liaison hydrogène, nous avons comparé le moment dipolaire du pyrrole à celui du méthyl-N pyrrole, mesuré en solution diluée dans divers solvants; le tableau I groupe l'ensemble des résultats obtenus.

Tableau I

Solvant	μ (Pyrrole)	μ (Méthyl-N pyrrole)
Gaz	1,84 D (75)	2,11 D (a)
Liquide pur	1,58	1,73
Cyclohexane	1,75 $\pm$ 0,02	1,96 $\pm$ 0,02
Tétrachlorure de carbone	1,76 "	1,92 "
Benzène	1,83 "	1,98 "
Dioxanne	2,15 "	2,03 "

(a) Calculé en appliquant l'équation de Barclay et Le Fèvre (76) à partir du moment en solution cyclohexanique, où l'effet de solvant est certainement négligeable (66).

Barclay et Le fèvre (76) ont récemment proposé une équation semi-empirique permettant de calculer, avec une bonne approximation, la modification du moment due à l'effet de solvant "normal"; cette équation peut s'écrire :

$$\frac{\mu^2 \text{ (solution)}}{\mu^2 \text{ (gaz)}} = 1 + \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} \left(\exp x^2 - \frac{n_1^2}{n_2^2} \right)$$

où ϵ_1 et n_1 désignent respectivement la constante diélectrique et l'indice de réfraction du solvant pur; n_2 l'indice de réfraction du soluté; $\exp x^2$ un paramètre relié aux dimensions absolues de la molécule de soluté (*).

Nous comparerons les valeurs du rapport $\frac{\mu^2 \text{ (solution)}}{\mu^2 \text{ (gaz)}}$ ainsi calculées à celles que donne l'expérience dans le cas du pyrrole et du méthyl-N pyrrole (Tableau II); il sera légitime, en cas de désaccord entre les valeurs calculées et observées, pour le pyrrole au sein d'un solvant S, d'attribuer ce désaccord à un effet de solvant "anormal", particulièrement si les valeurs correspondant au méthyl-N pyrrole au sein du même solvant révélaient entre elles un bon accord.

Tableau II

Solvant	Pyrrole		Méthyl-N pyrrole	
	$\mu^2(\text{sol})/\mu^2(\text{gaz})$		$\mu^2(\text{sol})/\mu^2(\text{gaz})$	
	observé	calculé	observé	calculé
Cyclohexane	0,90	0,90	(0,88)	(0,88)
Tétrachlorure de carbone	0,87	0,91	0,83	0,85
Benzène	0,86	0,99	0,88	0,84
Dioxanne	0,89	1,36	0,82	0,87

On n'observe, pour le pyrrole en solution cyclohexanique, qu'un effet de solvant normal, en accord avec le caractère reconnu inerte de ce solvant (66).

Il semble qu'il en soit de même pour le pyrrole et le méthyl-N pyrrole en solution dans le tétrachlorure de carbone; il faut toutefois noter qu'un effet de solvant anormal serait difficilement décelable si le moment des "entités" (soluté-solvant) était peu différent de celui

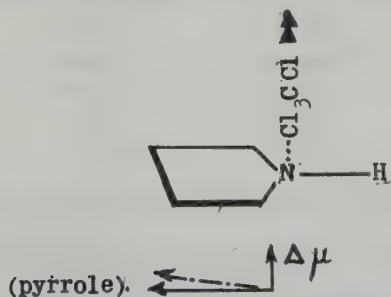


Fig. 8

(*). $x^2 = \frac{C^2 - A^2}{B^2}$, A, B et C étant les trois dimensions de la molécule de soluté (la direction de A est parallèle à l'axe du dipôle).

des molécules de soluté libres (voir fig. 8); l'éventualité d'une interaction entre les molécules de pyrrole ou de méthyl-N pyrrole et de tétrachlorure de carbone doit être examinée plus attentivement, à la suite des recherches de Sharpe et Walker (23) qui ont donné des arguments en faveur de l'interaction entre le tétrachlorure de carbone et certaines bases azotées, se traduisant par la formation de complexes par transfert de charge.

Sharpe et Walker ont constaté qu'en l'absence de facteurs stériques gênants, l'interaction "soluté ... CCl_4 " croît avec le caractère basique de l'accepteur; la constante de basicité du pyrrole, $K_b = 0,68 \cdot 10^{-14}$ (77), étant très inférieure à celle de l'aniline, $K_b = 3,5 \cdot 10^{-10}$ (32), qui ne donne lieu à aucune interaction avec le tétrachlorure de carbone (78), il est logique de penser qu'il en est de même pour le pyrrole.

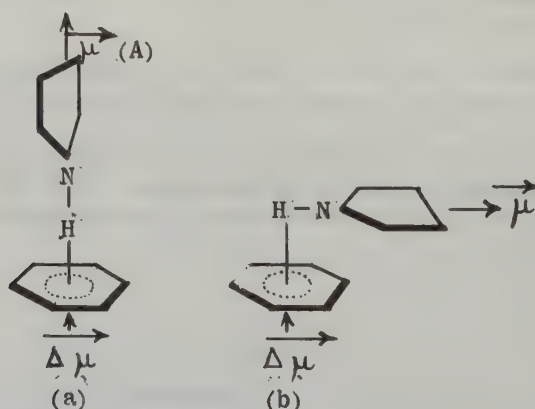
En conclusion, nous croyons pouvoir rejeter l'hypothèse d'une interaction "pyrrole ... CCl_4 ", et nous admettrons uniquement l'existence d'un effet de solvant normal.

La comparaison du pyrrole et du méthyl-N pyrrole se révèle particulièrement intéressante dans le cas des solutions benzéniques et dioxanniques : si les valeurs, observées et calculées, du rapport

$$\frac{\mu^2(\text{solution})}{\mu^2(\text{gaz})}$$

sont en bon accord dans le cas du méthyl-N pyrrole, il n'en est plus de même dans le cas du pyrrole; cette comparaison met alors en évidence l'existence d'un effet anormal de ces deux solvants sur la molécule de pyrrole. Cet effet est certainement dû à l'engagement de la liaison N—H pyrrolique au sein d'un complexe par liaison hydrogène, puisqu'il ne se manifeste pas dans le cas de la molécule de méthyl-N pyrrole. Fuson, Pineau et Melle Josien (11) ont aussi noté, à la suite d'une étude spectrométrique infrarouge, la formation de complexes "pyrrole ... benzène" et ont mesuré la valeur de la constante d'association en solution chloro-carbonique (0,3 l/mole à 20°).

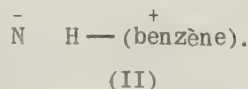
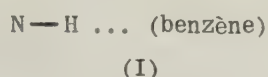
L'interaction entre le pyrrole et le benzène, pour être décelable par examen des moments dipolaires, doit faire apparaître des complexes de moment notablement différent de celui du soluté libre; en conséquence, la forme de ces complexes serait celle représentée sur la figure 9-a plutôt que celle représentée sur la figure 9-b.



Formes plausibles du complexe "pyrrole ... benzène"

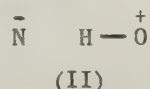
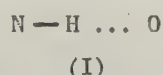
Fig. 9

L'augmentation du moment apparent du pyrrole en solution benzénique provient sans doute d'un accroissement de la polarité de la liaison N—H (engagée dans la formation du complexe) dû à une résonance entre les schémas de valence I et II :



Divers travaux (14), (79) avaient déjà signalé l'existence d'une interaction entre les molécules de pyrrole et de dioxanne. Cette interaction se traduit par l'accroissement de moment du pyrrole, $\Delta\mu = 0,4 \text{ D}$, lorsque l'on passe des solutions cyclohexaniques aux solutions dioxanniques.

La direction vectorielle de ces accroissements est probablement celle de l'axe de la liaison N—H ; ils auraient, en effet, pour cause une augmentation de la polarité, ou, plus exactement, du caractère ionique de la liaison hydrogène N—H ... O, due à la contribution au schéma de valence "classique" I du schéma ionique II :



Une contribution de 3 % du schéma (II) (de moment égal à environ 15 D) accroîtrait le moment de la liaison N—H ... O de 0,4 D. Un effet de ce type, en apportant une charge négative sur l'atome d'azote, produirait bien un accroissement du moment mésomère de la molécule de pyrrole ; mais cette charge ne dépassant pas quelques centièmes d'électrons, cet accroissement serait très faible. L'attribution de cette augmentation du moment apparent du pyrrole à un accroissement de la polarité de la liaison N—H suffit donc à rendre compte du phénomène.

Nous avons tenté de rapprocher cette étude de la polarisation diélectrique en solution benzénique et dioxannique d'une analyse des données expérimentales sur le volume spécifique des solutions de pyrrole et de méthyl-N pyrrole.

Note sur l'additivité du volume spécifique du pyrrole et du méthyl-N pyrrole en solution diluée

L'expression de l'additivité des volumes molaires partiels d'un soluté liquide au sein d'un solvant,

$$V = f_1 \bar{V}_1 + f_2 \bar{V}_2 = \bar{V}_1 + (\bar{V}_2 - \bar{V}_1) f_2$$

(f_1 , f_2 et $\bar{V}_1$, $\bar{V}_2$ étant, respectivement, les fractions molaires et volumes molaires partiels du solvant et du soluté ; V le volume molaire de la solution), conduit à admettre que le volume spécifique, v (proportionnel au volume molaire), d'une solution très diluée est une fonction linéaire de la concentration massique du soluté, w , de la forme

$$v = v_1 + \beta w, \quad (a)$$

β ayant pour valeur

$$\beta = v_2 - v_1 \quad (b)$$

(v_1 et v_2 désignant les volumes spécifiques du solvant et du soluté).

La relation (a) est expérimentalement vérifiée (4), (80) pour les solutions très diluées.

La relation (b), si elle n'était pas vérifiée, traduirait donc l'existence d'une éventuelle interaction soluté-solvant.

Dans le tableau suivant, nous avons réuni les valeurs du paramètre β , mesurées (équation a) à 25°, et calculées (équation b), dans le cas des solutions benzéniques et dioxanniques.

Solvant	Méthyl-N pyrrole		Pyrrole	
	β (calc.)	β (mes.)	β (calc.)	β (mes.)
Benzène	- 0,040	- 0,040	- 0,109	- 0,117
Dioxanne	+ 0,133	+ 0,130	+ 0,063	+ 0,046

On constate une contraction appréciable du volume spécifique des solutions benzénique et dioxannique du pyrrole, le rapport

$$\frac{\beta(\text{calc.}) - \beta(\text{mes.})}{\beta(\text{mes.})}$$

valant 0,08 dans le premier cas et 0,40 dans le second cas. Cette contraction, particulièrement marquée dans le cas des solutions dioxannique du pyrrole, n'est pas observée pour le méthyl-N pyrrole et confirme donc l'existence d'une association par liaison hydrogène du pyrrole avec le benzène et le dioxanne. Cette contraction serait en effet à relier à l'apparition de complexes dont le "volume molaire" serait inférieur à la somme des volumes molaires des deux constituants de la solution.

Le fait que la contraction observée en solution dioxannique soit plus importante qu'en solution benzénique est en accord avec nos conclusions relatives à l'étude de la polarisation diélectrique de ces solutions; rappelons que cette étude révélait une interaction du pyrrole avec le solvant, plus marquée avec le dioxanne qu'avec le benzène.

Remarque : Nous avons constaté une altération rapide du pyrrole en solution chlorocarbonique et cyclohexanique, mais les solutions benzéniques et dioxanniques paraissent particulièrement stables; nous avons d'autre part remarqué une altération plus rapide des solutions laissées en contact prolongé avec un métal noble. Le pyrrole pur s'altère lui-même assez rapidement, à l'air et à la lumière, particulièrement au contact des métaux nobles; les "noirs de pyrrole" obtenus résulteraient de l'oxydation des produits de condensation (au niveau des carbones situés en α) du pyrrole (81). Si les produits obtenus après altération des solutions sont effectivement des noirs de pyrrole, on peut penser que la solvation des molécules de pyrrole par les molécules de benzène ou de dioxanne situées face à la liaison N—H rend difficile l'approche des carbones situés en α et, interdisant ainsi toute condensation, stabilise les solutions benzéniques et dioxanniques.

En conclusion, cette étude systématique de l'effet de solvant nous permet de distinguer le cyclohexane et le tétrachlorure de carbone, solvants inertes, du benzène et du dioxanne, solvants actifs, qui s'associent aux molécules de pyrrole par liaison hydrogène. En conséquence, pour toute étude d'association en solution où interviendraient les molécules de pyrrole, il conviendra d'éviter l'usage des deux derniers solvants cités: ainsi, l'étude de l'auto-association du pyrrole en solution ne permettra de parvenir à des résultats quantitatifs précis que dans le cas de l'étude des solutions cyclohexaniques et chlorocarboniques. Nous étudierons plus loin (4ème Partie) le cas de l'association du pyrrole au dioxanne, au sein d'un solvant inerte, le cyclohexane.

II - Etude de l'auto-association

Nous avons tenté de préciser le degré d'association du pyrrole dans divers solvants après étude de la polarisation diélectrique et du spectre d'absorption infrarouge.

L'interprétation des données sur la polarisation diélectrique requiert la connaissance du moment, μ_3 , des dimères, qui est directement relié à leur configuration géométrique. L'interprétation du spectre infrarouge exige également de faire une hypothèse sur la structure du dimère.

On peut, a priori, envisager l'existence de diverses formes de dimères (fig. 10) :

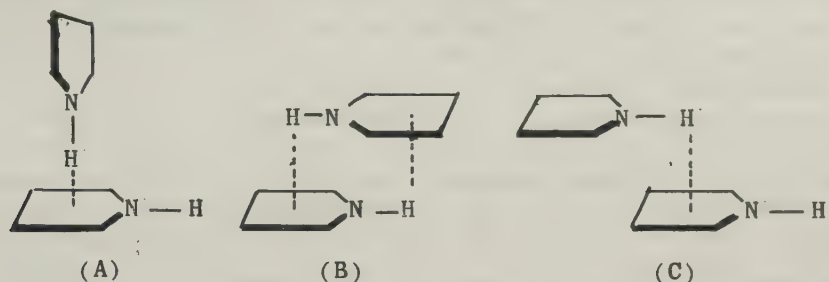


Fig. 10

- a) une forme "orthogonale", A, de moment $\mu_3 = \mu_2 \sqrt{2}$ (μ_2 , moment du monomère) où les deux molécules de monomère sont reliées entre elles par une liaison hydrogène linéaire, du type $N-H \dots N$ ou du type $N-H \dots$ (sextet pseudo-aromatique π).

- b) une forme "antiparallèle", B, de moment $\mu_3 = 0$, dans laquelle les deux molécules de monomère sont unies par deux liaisons hydrogène non linéaires, (de type $N-H \dots N$ ou $N-H \dots$ électrons π).

- c) une forme "parallèle", C, de moment $\mu_3 = 2\mu_2$, où les molécules seraient reliées par une liaison hydrogène non linéaire. Bien qu'une liaison hydrogène $X-H \dots Y$ existe sous la forme la plus stable lorsque ces trois atomes sont alignés (liaison linéaire), on peut penser que le modèle B, stabilisé à la fois par la présence de deux liaisons hydrogène et le potentiel attractif dipôle - dipôle antiparallèle, est le plus probable des trois. L'étude en résonance magnétique nucléaire déjà citée (73) a d'ailleurs conduit à cette même conclusion. Signalons tout de suite que le modèle C, particulièrement instable du fait de la répulsion dipôle - dipôle parallèles, est certainement à écarter.

1°) Etude de la polarisation diélectrique du pyrrole en solution.

Mme Barassin et H. Lumbroso (82) ont récemment proposé une équation simple reliant la constante de dimérisation K_0 , extrapolée pour la dilution infinie, la valeur, B_0 , du rapport:

$$\lim_{(w \rightarrow 0)} \frac{p_2 - p_{2\infty}}{w}$$

(w, concentration massique du soluté; p_2 , sa polarisation spécifique) et les moments électriques du monomère, μ_2 , et du dimère, μ_3 , :

$$1) \dots\dots\dots K_0 = \frac{9 \text{ kT}}{4\pi N} \cdot \frac{M_2^2}{M_1} \cdot \frac{B_0}{\mu_3^2 + 2\mu_2^2}$$

où M_1 et M_2 désignent, respectivement, les masses moléculaires du solvant et du soluté.

B_o a pour valeur :

$$2) \dots\dots\dots B_o = \frac{3}{(\epsilon_1 + 2)^3} \cdot \left\{ v_1 [\alpha' (\epsilon_1 + 2) - \alpha_o^2] + \alpha_o \beta (\epsilon_1 + 2) \right\}$$

si on pose ϵ (constante diélectrique des solutions) = $\epsilon_1 + \alpha w$;

$\alpha = \alpha_o + \alpha' w$; v (volume spécifique des solutions) = $v_1 + \beta w$ [cf. (82)].

Le tableau III rassemble les valeurs de B_o , relatives au méthyl-N pyrrole et au pyrrole (au sein de divers solvants), déterminées au cours de ce travail.

Tableau III

Solvant	B_o (Méthyl-N pyrrole)	B_o (pyrrole)
Cyclohexane	- 1,5	- 2,5
Tétrachlorure de carbone	- 1,2	- 4,2
Benzène	- 2,0	- 1,4
Dioxanne	- 1,6	- 2,8

Le signe de K_o étant positif, les quantités B_o et $(\mu_3 - 2\mu_2^2)$ doivent être nécessairement de même signe : pour les solutés examinés, cette remarque indique que $\mu_3 < \mu_2 \sqrt{2}$.

Une telle prévision est certainement vérifiée pour le méthyl-N pyrrole qui ne peut former que des systèmes dipôle-dipôle antiparallèles; elle est, d'autre part, en accord avec le modèle B que nous avons retenu pour le dimère du pyrrole dont le moment serait sensiblement nul. Adoptant donc la valeur $\mu_2 = 0$, nous avons calculé, en appliquant l'équation 1), les valeurs suivantes de la constante de dimérisation K_o (pour le méthyl-N pyrrole, nous avons toutefois admis qu'il ne s'agit pas, à proprement parler, de dimères").

Tableau IV
(t = 25°)

Solvant	K_o (Méthyl-N pyrrole)	K_o (Pyrrole)
Cyclohexane	0,05 ₅ l/mole	0,13 ₅ l/mole (a)
Tétrachlorure de carbone	0,03 "	0,09 "
Benzène	0,06 ₅ "	0,06 " (b)
Dioxanne	0,04 ₅ "	0,06 ₅ "

(a) Happe (73) indique, à 33°, $K = 0,34$

(b) Melle Jannelli et Orsini (83) ont donné : $K = 0,036$; Melle Marinangeli (14) : $K = 0,06$.

a) sur le degré d'association du pyrrole en solution dans le cyclohexane et le tétrachlorure de carbone.

D'après les valeurs indiquées sur le tableau IV, et compte tenu du fait qu'il n'y a pas plus de 15 % des molécules sous forme "associée", nous constatons qu'il y a environ trois fois plus de molécules de pyrrole sous forme de dimère que de molécules de méthyl-N pyrrole intégrées aux assemblages labiles dipôle-dipôle déjà décrits; ce fait indiquerait l'existence de liaisons hydrogènes entre les molécules de pyrrole, stabilisant le dimère formé. Toutefois, la différence entre ces valeurs de K_o (Méthyl-N pyrrole) et K_o (pyrrole) ou, plus exactement, entre leur logarithme est assez réduite pour que l'on puisse supposer une valeur faible de l'enthalpie de formation du complexe (pyrrole)₂; les facteurs entropiques sont en effet certainement peu différents dans le cas des molécules de pyrrole et de méthyl-N pyrrole qui sont géométriquement semblables. Ce fait serait compatible avec l'existence d'une association de type "N—H ... sextet pseudo aromatique π " dont l'enthalpie de formation serait faible, de l'ordre de 0,5 Kcal à la température ordinaire (66). De plus, l'établissement d'une liaison N—H ... N nécessiterait, selon le modèle de la liaison hydrogène proposé par Schneider (84), que la paire de l'atome d'azote "accepteur" soit une paire atomique localisée; les propriétés physico-chimiques (77), (85) du pyrrole indiquant qu'elle ne l'est pas, le modèle d'interaction proposé, "N—H ... électrons π ", paraît ainsi confirmé.

Remarque : Nous avons pu vérifier la validité des équations 1) et 2) en comparant les valeurs de K_o dont elles ont permis le calcul, pour le pyrrole, K_o (C₆H₁₂) = 0,13₅ l/mole; K_o (CCl₄) = 0,09 l/mole, à celles, K'_o , que donne l'extrapolation graphique des données relatives à ces mêmes solutions, K'_o (C₆H₁₂) = 0,14₅ l/mole; K'_o (CCl₄) = 0,09 l/mole.

b) Auto-association et solvation du pyrrole en solution benzénique et dioxannique.

En solution benzénique et dioxannique, un grand nombre de molécules de pyrrole dissoutes sont associées aux molécules de solvant (voir ci-dessus); de ce fait, le nombre de molécules de soluté susceptibles de s'associer entre elles est considérablement réduit. Or, ne disposant plus de liaison N—H "libre", car elle est déjà engagée dans la formation du complexe, les entités "soluté - solvant" ne peuvent que former des assemblages labiles, de petit moment, analogues à ceux que les molécules de méthyl-N pyrrole sont susceptibles de former. Il n'est donc pas étonnant que les constantes de dimérisation "apparente" du pyrrole et du méthyl-N pyrrole soient du même ordre de grandeur, si elles sont déduites de la polarisation observée au sein de ces deux solvants "actifs".

2) Etude spectrométrique infrarouge des solutions de pyrrole.

La méthode décrite dans la 1ère Partie, nous a permis une évaluation de la valeur de la constante de dimérisation du pyrrole en solution dans le tétrachlorure de carbone. Le tracé de la courbe théorique de Beer - Lambert, relative à des solutions diluées du pyrrole dans le tétrachlorure de carbone, permet de mesurer, pour chaque concentration en pyrrole C_A , la concentration C_{A_2} en dimère formé : si l'on admet que la formation d'un dimère se traduit par la disparition de deux liaisons N—H libres (dimères de type B), on peut écrire :

$$C_{A_2} = \frac{C_A^* - C(N-H)}{2}$$

$$\text{d'où} \quad K(B) = \frac{C_A^* \div C(N-H)}{2[C(N-H)]^2}$$

Nous avons ainsi obtenu à 22° ± 2° :

$$K(B) = 0,20 \pm 0,06 \text{ l/mole.}$$

Cette valeur est compatible avec la valeur que nous avons déduite de l'étude de la polarisation diélectrique du pyrrole en solution dans le tétrachlorure de carbone

$$K_o(B) = 0,09 \pm 0,03 \text{ l/mole.}$$

Remarquons que l'adoption du modèle A pour le dimère conduirait à la valeur $K(A) = 0,40 \pm 0,12 \text{ l/mole}$, en désaccord avec la valeur que nous indiquons par ailleurs pour $K_o(B)$.

En conclusion de cette étude de l'auto-association du pyrrole en solution, nous noterons particulièrement le fait que l'adoption d'un modèle B "antiparallèle" pour le dimère, sans toutefois exclure formellement l'existence d'une fraction des dimères sous la forme A "orthogonale", nous a permis d'interpréter de façon cohérente l'ensemble de nos résultats expérimentaux.

B - ACÉTANILIDES

Comme dans le cadre de notre analyse des propriétés de la liaison N—H pyrrolique, l'étude comparée de l'acétanilide et de son dérivé N-méthylé permet de mettre en évidence le caractère acide de la liaison N—H acétanilidique : l'étude cryoscopique du méthyl-N acétanilide (86) ne révèle aucun phénomène d'auto-association, tandis que celles relatives à la molécule d'acétanilide (86), (87), (88) ont permis de noter une augmentation de la masse moléculaire apparente.

1 - Etude de l'effet de solvant.

La très faible solubilité des acétanilides dans le cyclohexane et le tétrachlorure de carbone ne permet pas la mesure précise du moment dipolaire des acétanilides au sein de ces solvants; nous n'avons donc étudié que les solutions benzéniques et dioxanniques.

1°) Etude des solutions benzéniques

En l'absence de données expérimentales relatives à des solutions cyclohexaniques (le cyclohexane serait un solvant inerte à l'égard des liaisons N—H [voir A.-Pyrrole]), l'effet du benzène n'a pu être comparé à celui du cyclohexane; nous avons toutefois admis la possibilité d'existence d'une certaine association entre l'acétanilide et le benzène. Cette association, de faible importance, a été révélée par spectroscopie infrarouge (89); elle ferait apparaître une petite quantité de complexes, probablement par formation d'une liaison hydrogène "N—H ... (sextet aromatique du benzène)". Par analogie avec les résultats de notre étude sur le pyrrole, nous pouvons penser que le moment de ce type de complexe est très peu différent de celui des molécules libres de soluté; ce fait nous permettra, compte tenu du caractère limité de cette association, d'effectuer l'étude de l'effet du dioxanne en comparant la valeur du moment de l'acétanilide, obtenue en solution dioxannique, à celle observée en solution benzénique.

2°) Etude des solutions dioxanniques

Le moment de l'acétanilide, mesurée en solution dioxannique, est supérieur de 0,28 D au moment mesuré en solution benzénique.

Des accroissements du même ordre de grandeur ont été constatés pour le pyrrole (voir ci-dessus), l'indole (79), diverses anilines et méthyl-N anilines (52).

On ne les observe que si l'atome d'azote N(—H) est "conjugué" avec un groupement aryle ou avec des doubles liaisons (C=C ou C=O). De tels accroissements sont probablement dus à la formation de complexes soluté-dioxanne, par liaisons N—H ... O (dioxanne), plus polaires que la molécule de soluté libre (voir ce chapitre - paragr. A); l'étude de l'effet du dioxanne sur la liaison N—H pyrrolique nous autorise à attribuer à un accroissement de la polarité de la liaison N—H l'augmentation apparente du moment dipolaire de l'acétanilide en solution dioxannique; comme toutes les molécules de soluté ne sont pas associées au dioxanne, on ne peut calculer qu'une valeur moyenne de cet accroissement,

$$\overline{\Delta\mu}(\text{H—N}) = 0,3 \text{ D.}$$

Dans ces conditions, le problème difficile que pose la recherche de l'orientation, au sein du complexe, de la liaison N—H par rapport aux axes des orbitales occupées par les paires libres de l'atome d'oxygène, dioxannique ne pouvait être résolu ici; nous l'avons donc abordé de façon plus complète dans le travail concernant l'association du pyrrole et des éthers.

cycliques au sein d'un solvant inerte (4ème Partie); dans le calcul de la valeur de $\overline{\Delta\mu}$, nous avons simplement admis un alignement des atomes N, H et O au sein du complexe acétanilide-dioxanne.

II - Auto-association des acétanilides

L'étude de la structure des acétanilides nous a conduit à attribuer au groupement d'atomes NHCOCH_3 un caractère imidique. Ainsi, l'auto-association de ces molécules se réaliserait éventuellement par établissement de liaisons intermoléculaires $\text{N}-\text{H} \dots \text{O}=\text{C}$ et non de type $\text{N}-\text{H} \dots \text{N}$; en effet, les molécules de méthyl-N acétamide seraient associées en solution par des liaisons hydrogène $\text{N}-\text{H} \dots \text{O}=\text{C}$ (90); la fixation de proton H^+ sur l'atome d'oxygène et non sur l'atome d'azote imidique est, de plus, bien connue (34). Nous avons négligé devant cette importante association $\text{N}-\text{H} \dots \text{O}=\text{C}$ une éventuelle interaction " $\text{N}-\text{H} \dots$ (sextet π de l'acétanilide)"; l'importance de l'auto-association que nous avons notée nous y autorisait certainement. Nous remarquerons toutefois que la faible association des molécules de benzène et d'acétanilide, déjà signalée (89), aurait pour effet de réduire quelque peu l'auto-association de ces dernières molécules.

L'étude qui suit a encore fait appel à l'expression 1) qui relie la constante de dimérisation (valeur extrapolée à dilution infinie) aux valeurs des moments μ_2 et μ_3 du monomère et du dimère.

$$1) \dots\dots\dots K_0 = \frac{9 kT}{4\pi N} \cdot \frac{M_2^2}{M_1} \cdot \frac{B_0}{\mu_3^2 - 2\mu_2^2}$$

B_0 étant toujours défini par l'expression 2) [voir ce chapitre - paragr. A].

1*) Etude des solutions benzéniques

Il nous a paru nécessaire d'étudier séparément le cas de l'acétanilide et de ses dérivés substitués en méta et en para, d'une part, et celui de ses dérivés substitués en ortho, d'autre part; ces derniers présentent, en effet, un problème particulier du fait de la compétition éventuelle des phénomènes d'auto-association et de chélation.

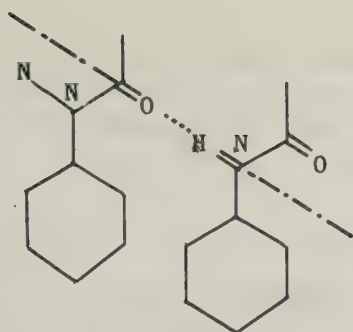
a) Auto-association de l'acétanilide et du métachloroacétanilide.

Les valeurs de B_0 , observées en solution benzénique pour l'acétanilide (I) et le métachloroacétanilide (II) sont positives et très grandes :

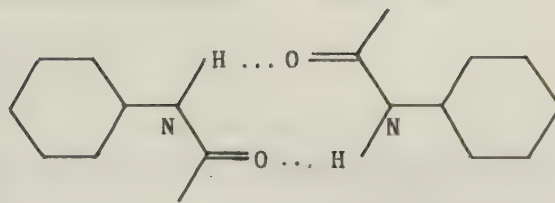
$$B_0 \text{ (I)} = 55,5 ;$$

$$B_0 \text{ (II)} = 42,6.$$

Elles ne peuvent s'expliquer qu'en admettant la formation de dimères de moment $\mu_3 > \mu_2\sqrt{2}$. Ce fait indique l'existence de complexes de type "ouvert" (fig. 11) et confirme donc la configuration *trans* du groupement NHCO (voir 2ème partie); l'existence d'une configuration *cis* favoriserait plutôt l'établissement d'une double liaison hydrogène $\text{N}-\text{H} \dots \text{O}$ et conduirait à la formation de complexes de type "fermé" (fig. 11) de moment μ_3 certainement très inférieur à $\mu_2\sqrt{2}$. De telles valeurs de B_0 ne pourraient, d'autre part, être observées s'il ne s'agissait que d'une interaction électrostatique dipôle - dipôle entre les molécules d'acétanilide; une telle interaction donnerait, en effet, naissance à des systèmes astatiques dont le moment serait nul (ou de valeur faible à cause de leur flexibilité thermique réduite).



(a)
Dimère de type "ouvert"
(liaisons N-H et C=O en trans)



(b)
Dimère de type "fermé"
(liaisons N-H et C=O en cis)

Fig. 11

- Calcul du moment moyen du dimère de l'acétanilide

Compte tenu du caractère approximatif de ce calcul, nous avons admis, à titre de simplification (voir ci-dessous) que la liaison hydrogène N—H ... O est dirigée suivant l'axe de la liaison C=O ; on notera, de plus, l'existence possible de deux formes A et B pour ce dimère, suivant que les valeurs du paramètre angulaire φ dans chacune des molécules sont toutes deux du même signe ou de signe opposé.

Nous avons adopté pour valeur de la constante de dimérisation de l'acétanilide en solution infiniment diluée $K_0 = 43 \pm 5$ mole/mole (91). A partir de cette valeur, nous avons calculé par application de la relation 1) la valeur du moment du dimère :

$$\mu_3 = 6,4 \pm 0,1 \text{ D} = 1,8 \mu_2$$

Le calcul *a priori* du moment de chacune des formes A et B du dimère est, d'autre part, assez incertain à cause de la flexibilité, mal connue, du complexe; supposant toutefois des modèles rigides, le moment d'un mélange équimoléculaire des deux formes A et B serait, en première approximation, de 6 D ; cette valeur paraît en assez bon accord avec celle déduite des données expérimentales.

- Calcul du moment moyen du dimère du métachloroacétanilide

Un calcul analogue au précédent, à partir de la même valeur de K_0 (faute de données plus précises sur l'influence du substituant sur la constante de dimérisation), conduit à la valeur :

$$\mu_3 = 6,9 \pm 0,1 \text{ D} = 1,8 \mu_2$$

pour le moment moyen du complexe formé. La comparaison de cette valeur à celle calculée sur la base d'un mélange équimoléculaire de tous les isomères possibles est particulièrement difficile; le dimère pourrait exister en effet, sous huit formes distinctes, suivant le signe de la torsion φ dans chacune des molécules constituant ce dimère, et la position relative des liaisons C—Cl; une estimation du moment de ce mélange conduit à une valeur de 6,5 D, en assez bon accord avec celle trouvée pour μ_3 .

En conclusion, les dérivés que nous venons d'étudier donneraient lieu, en solution, à une auto-association conduisant à la formation de dimères "en chaîne" ouverte, dont nous avons évalué par deux méthodes indépendantes le moment moyen. On notera à ce sujet qu'une même valeur du rapport $\frac{\mu_3}{\mu_2} = 1,8$ a été obtenue malgré les valeurs de μ_3 et μ_2 très différentes dans chacun des cas étudiés.

b) Auto-association des dérivés de l'acétanilide substitués en ortho.

Le tableau I rassemble les valeurs obtenues pour B_0 et pour l'expression

$$k = \frac{9 kT}{4\pi N} \cdot \frac{M_2^2}{M_1} \cdot \frac{B_0}{\mu_2^2}$$

qui est proportionnelle, dans chacun des cas, à la valeur de K_0 (équation ... 1).

Tableau I

Composé	μ_2	$-B_0$	$-k$
Orthochloroacétanilide	2,23 D	0,7	2,5
Dichloro-2', 5' acétanilide	3,45	2,3	5,0
Chloro-2' nitro-4' acétanilide	5,08	8,1	9,1
Orthonitroacétanilide	1,66	0,2	1,5
Nitro-2' chloro-4' acétanilide	1,72	0,2	2,0

Les valeurs de B_0 observées indiquent que $\mu_3 < \mu_2\sqrt{2}$. Elles sont incompatibles avec l'hypothèse de formation d'un dimère en "chaîne ouverte" (dont le moment atteindrait $1,8 \mu_2$). Ce fait serait en accord avec l'existence d'un cycle de chélation, $N-H \dots Cl$ ou $N-H \dots NO_2$, qui empêcherait l'auto-association des dérivés substitués en ortho par un atome de chlore ou un groupement nitro; l'encombrement stérique autour de la liaison $N-H$, dû à la présence en ortho d'un substituant, ne saurait en effet expliquer une si nette réduction de l'auto-association : les molécules d'orthométhylacétanilide, où un cycle de chélation ne peut exister, paraissent auto-associées, si l'on note la grande valeur positive $B_0 = + 42$ [calculée à partir des données expérimentales de Smith (19)] ; or, l'encombrement stérique autour de la liaison $N-H$ apporté par la présence d'un atome de chlore ou un groupement méthyle est peu différent [Rayons de Van der Waals, $R(Cl) = 1,8 \text{ \AA}$; $R(CH_3) = 2,0 \text{ \AA}$]. Les valeurs de B_0 observées s'expliqueraient donc par la formation de systèmes de type astatique dipôle - dipôle, de moment nul ou très petit.

2*) Etude des solutions dioxanniques.

En solution dioxannique, nous avons constaté, aussi bien pour l'acétanilide que pour tous ses dérivés étudiés, une valeur négative de B_0 (tableau II).

En raison de la complexité des phénomènes au sein de ce solvant : association possible des molécules de monomère avec le dioxanne par formation d'une liaison hydrogène $N-H \dots O$ (dioxannique); rupture éventuelle des cycles de chélation; auto-association partielle des molécules de monomères libres ..., on ne peut que tenter une interprétation qualitative du signe de B_0 .

Si, comme on a de fortes raisons de le penser, une large fraction, 65 % dans le cas de l'aniline dissoute dans le dioxanne, selon Few et Smith (92), des molécules sont associées au dioxanne, la valeur de B_0 doit être très réduite et même, éventuellement, changer de signe car les ensembles que peuvent former les complexes soluté - solvant :



ne pourraient être que de type astatique dipôle-dipôle, de petit moment. Cette prévision est assez bien vérifiée par l'expérience (Tableau II), compte tenu de la complexité des phénomènes réels.

Tableau II

Composé	μ_2	- B _o	- k
Acétanilide	3,88 D	9,7	6,5
Métachloroacétanilide	4,19	7,1	6,5
Parachloroacétanilide	4,55	9,7	7,5
Dichloro-2', 5' acétanilide	4,02	4,4	6,3
Méthyl-2' chloro-5' acétanilide	5,04	12,2	9,1
Orthonitroacétanilide	2,21	0,6	2,2
Métanitroacétanilide	4,95	12,1	8,9
Paranitroacétanilide	6,64	37,7	15,4
Dinitro-2', 4' acétanilide	5,71	12,6	10,9
Dinitro-2', 6' acétanilide	3,66	2,3	4,8
Méthyl-2' nitro-4' acétanilide	6,91	38,2	11,9
Méthyl-2' nitro-5' acétanilide	6,81	35,8	16,2
Nitro-2' chloro-4' acétanilide	2,25	0,5	2,4
Chloro-2' nitro-4' acétanilide	5,39	12,6	11,1
Dibromo-2', 6' nitro-4' acétanilide	5,33	11,4	10,1

CHAPITRE II

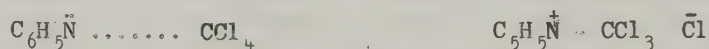
EFFET DES SOLVANTS SUR LES MOLECULES D'"ACCEPTEUR" ETUDIEES

L'existence d'une interaction entre les molécules d'"accepteur" et le cyclohexane est très improbable, étant donné le caractère particulièrement inerte de ce solvant (voir chapitre I) : l'effet de solvant ne sera donc envisagé que dans le cas du tétrachlorure de carbone (les mesures spectrométriques infrarouges relatives à certaines associations ont nécessité l'usage exclusif de ce solvant). Dans ces conditions, ce travail n'a pas donné lieu à une étude systématique de l'effet des solvants sur les molécules d'"accepteur" : nous avons plus particulièrement analysé cet effet dans le cas des molécules de pyridines à la suite des travaux de Sharpe et Walker (23) et à l'aide de nos propres résultats.

Les mesures relatives à la triéthylamine ont été effectuées en solution cyclohexanique, le tétrachlorure de carbone donnant lieu à un phénomène de précipitation avec ce soluté (23).

La complexité des résultats obtenus pour les pyridines en solution chlorocarbonique (voir ci-dessous) nous a, d'autre part, incité à étudier le propionitrile au sein du cyclohexane. Les mesures de polarisation diélectrique et les mesures spectrométriques relatives aux éthers cycliques ont été également effectuées en solution cyclohexanique.

Sharpe et Walker (23) ont récemment donné des arguments en faveur de l'existence d'une interaction pyridine-tétrachlorure de carbone, selon ces auteurs, il se formerait des complexes, par transfert de charge, du type :



De plus, l'interaction serait accrue par l'existence de substituants méthyle situés sur le noyau pyridinique, qui chargeraient négativement, par effet inductif+I, l'atome d'azote; cette interaction diminuerait toutefois si ces substituants sont situés en ortho car l'approche de l'atome d'azote par les molécules de solvant serait ainsi rendue difficile.

La spectrométrie infrarouge n'a pas, pour sa part, mis en évidence une telle interaction. L'existence de cette interaction n'a pas encore fait l'objet d'un nombre suffisant de travaux divers, mais nous avons tenté dans nos interprétations de ne pas l'écarter systématiquement, en tenant généralement compte de cette possibilité. Nous avons de plus noté le fait que cette interaction était certainement assez faible : nous avons évalué à partir des données de Sharpe et Walker un ordre de grandeur de la constante d'association pyridine - CCl_4 , en appliquant une méthode déjà décrite (1ère partie); nous sommes ainsi parvenu à la valeur très faible de $K = 0,01$ l/mole. L'étude de l'association du pyrrole avec divers dérivés méthylés de la pyridine, en solution dans le tétrachlorure de carbone, nous a toutefois conduit à des résultats qui confirmeraient les conclusions de Sharpe et Walker (23) sur l'interaction pyridine-tétrachlorure de carbone.

QUATRIEME PARTIE

ASSOCIATION, EN SOLUTION, ENTRE LE PYRROLE ET
DIVERSES MOLECULES "ACCEPTEUR" DE PROTON

VALEUR DE LA CONSTANCE D'ASSOCIATION

MOMENT DIPOLAIRE ET CONFIGURATION DES COMPLEXES FORMES

I - ASSOCIATION DU PYRROLE AVEC DIVERSES BASES AZOTEES

L'atome d'azote des molécules d'amines aliphatiques est sensiblement hybridé sp^3 et l'orbitale occupée par sa paire libre a pour axe de révolution l'axe de symétrie ternaire de la pyramide de sommet N. L'atome d'azote pyridinique étant hybridé sp^2 , sa paire libre occupe une orbitale dont l'axe est dirigé suivant la bissectrice extérieure de l'angle CNC. Dans les molécules de nitrile, enfin, l'état d'hybridation probable pour l'atome d'azote est l'état sp , impliquant que sa paire libre occupe une orbitale dont l'axe est dirigé suivant la direction de la liaison $C \equiv N$.

Dans une liaison hydrogène de type $N-H \dots N$ par exemple, la position la plus probable pour l'atome d'hydrogène protonisé de la liaison "donneur" est, d'après l'hypothèse formulée par Schneider (84), de se trouver suivant l'axe d'une (ou de la) paire libre de l'atome "accepteur". Cette hypothèse nous incite à postuler que les complexes (de type 1:1) que forme le pyrrole avec les bases azotées citées possèdent, préférentiellement, une configuration linéaire (I) (fig. 12), compte tenu de l'orientation, déjà précisée, des orbitales de l'atome d'azote qui intervient dans la liaison hydrogène; leur moment, μ_x , serait égal ou supérieur à la somme des moments des molécules "donneur", (A), et "accepteur", (B), formant le complexe, (AB) :

$$\mu_A + \mu_B.$$

Toutefois, si la molécule d'"accepteur" possède un système de liaisons non saturé (radical aromatique ou liaison multiple), les résultats de notre étude sur l'interaction "N—H pyrrolique ... sextet aromatique du benzène" (voir 3ème partie) nous incitent à envisager également l'existence éventuelle de complexes du type "N—H ... électrons π ", probablement moins stables que les complexes "linéaires"; ces complexes posséderaient, soit une forme "orthogonale", (II), où la molécule de pyrrole serait disposée perpendiculairement au plan nodal du système non saturé de la molécule "accepteur", soit une forme "astatique" (II') dans laquelle les deux molécules, "donneur" et "accepteur", disposées dans deux plans parallèles, seraient unies par une liaison hydrogène non linéaire (fig. 12).

Les mesures de polarisation diélectrique dont nous avons indiqué dans la première partie les principaux résultats nous permettent de préciser la configuration sous laquelle existent les complexes formés dans les différents cas étudiés.

1°) Association "pyrrole ... triéthylamine"

a) Constante d'association.

Nous ne l'avons pas directement mesurée, mais en avons besoin pour calculer le moment du complexe "pyrrole ... triéthylamine". Les méthodes de détermination des constantes d'association n'en donnent que des valeurs très approchées; mais il est aisé de voir qu'une erreur, même importante, sur la valeur de K n'entraîne qu'une erreur relativement petite sur la valeur du moment du complexe; environ dix fois moindre. Par des mesures de tension de

vapeur, Denyer et ses collaborateurs (93) ont déterminé les constantes d'association, en solution cyclohexanique, à 25°, entre le diméthyl-2,5 pyrrole et la triméthylamine : $K = 3,5$ l/mole et entre l'indol et la triméthylamine : $K = 9,2$ l/mole. Cette dernière valeur, moins affectée par des facteurs stériques, nous a paru plus directement comparable à celle, non mesurée, du complexe pyrrole ... triéthylamine.

b)- Configuration du complexe formé.

Les mesures de polarisation diélectrique indiquent pour le moment, μ_x , du complexe "pyrrole ... triéthylamine", la valeur $\mu_x = 3,03 \pm 0,1$ D, calculée à partir de $K = 9,5$ l/mole. Cette valeur est supérieure de 0,6 D à celle calculée à partir des moments du pyrrole, 1,75 D, et de la triéthylamine, 0,67 D, en supposant qu'il se forme un complexe linéaire, de type I. L'écart de $0,6 \pm 0,1$ D est probablement attribuable à un accroissement de polarité, $\Delta\mu(N-H)$, de la liaison $N-H$, consécutif à la participation du schéma $\bar{N} \quad H-N$ au schéma "classique" $N-H \dots \bar{N}$.

Nos résultats indiquent donc clairement que le complexe pyrrole - triéthylamine possède une configuration de type I, où les trois atomes N, H et N sont sensiblement alignés le long de l'axe de la liaison $N-H$ pyrrolique.

2°) Association entre le pyrrole et diverses pyridines.

A) Effet des substituants méthyle portés par un noyau pyridinique sur l'association entre le pyrrole et diverses pyridines

a) Constante d'association.

Par spectrométrie infrarouge, à 22°, nous avons trouvé pour la constante d'association, K , des complexes "pyrrole ... pyridine", "pyrrole ... méthyl-4 pyridine" et "pyrrole ... triméthyl-2,4, 6 pyridine" : 2,7 , 4,1 et 4,1 l/mole, respectivement. Les constantes d'association des deux premiers complexes suivent l'ordre des constantes de basicité des molécules "accepteur", dont la valeur serait, respectivement $K_b = 1,15 \cdot 10^{-9}$ et $1,3 \cdot 10^{-8}$ (94). Par contre, la valeur constatée pour la constante d'association du complexe "pyrrole ... triméthyl-2,4,6 pyridine" est très inférieure à celle que laissait prévoir la valeur de la constante de basicité $2,05 \cdot 10^{-7}$ (94) de la triméthyl-2,4,6 pyridine. On peut sans doute attribuer ce fait à des facteurs stériques (présence de deux groupements méthyle en ortho de l'atome pyridinique) qui gêneraient la formation du complexe du type I (voir paragr. suivant) et favoriseraient de ce fait la formation d'un complexe du type II, moins stable. Un phénomène analogue a été observé par Halleux (95) pour les constantes d'association des complexes phénol... pyridine (4,2 l/mole), phénol ... méthyl-4 pyridine (8,4 l/mole) et diméthyl - 2,6 pyridine (7,8 l/mole). Wimette et Linnell (96) ont publié après notre propre étude (6), (7) une détermination complète des grandeurs thermodynamiques liées à l'association du pyrrole avec diverses pyridines; les résultats obtenus par ces auteurs sont en accord avec les nôtres, ainsi que leurs conclusions.

b) Configuration des complexes formés.

La mesure de la polarisation diélectrique de solutions mixtes de pyrrole et de pyridine dans le cyclohexane conduit aux valeurs suivantes pour la constante d'association et le moment, du complexe "pyrrole ... pyridine" :

$$K = 3,4 \pm 1 \text{ l/mole} \quad \mu_x = 4,05 \pm 0,1 \text{ D}$$

Le moment calculé pour la forme I de ce complexe serait de $4,01 \pm 0,04$ D, tandis que ceux

prévus pour les formes II et II' ne dépasseraient pas 2,8 D et 0,5 D, respectivement. L'accroissement de polarité de la liaison N—H, au sein du complexe I, supposé seul présent, serait donc de 0,0 à 0,2 D, seulement, sensiblement inférieur à celui constaté pour le complexe "pyrrole ... triéthylamine" (0,6 D). Cette différence de 0,4 D entre les accroissements des moments de ces complexes peut être mise en parallèle avec l'ordre des constantes de basicité de l'"accepteur" : respectivement, $1,15 \cdot 10^{-9}$ et $5,65 \cdot 10^{-4}$ (94).

Au sein du tétrachlorure de carbone, les moments "apparents" des complexes "pyrrole ... pyridine" et "pyrrole ... méthyl-4 pyridine" seraient, respectivement : $3,69 \pm 0,1$ D et $3,75 \pm 0,1$ D. Ils sont inférieurs de 0,4 et de 0,7 D à ceux calculés à partir du moment, en solution chlorocarbonique, du pyrrole, 1,76 D, et du moment de la base [dans un solvant autre que le tétrachlorure de carbone qui présenterait l'inconvénient de s'y associer (voir 3ème partie)] 3,98 et 4,46 D, respectivement, pour la forme I des complexes. Comme une diminution de polarité de la liaison N—H du pyrrole, consécutive à la formation du complexe, serait inexplicable, il paraît nécessaire d'admettre que, sous l'action du tétrachlorure de carbone susceptible de se combiner à une fraction de la pyridine (voir 3ème partie), la formation de complexes linéaires (du type I) est rendue impossible avec les molécules d'accepteur déjà solvatées. En revanche, la formation de complexes orthogonaux (du type II) ou antiparallèles (du type II') est possible avec les molécules de bases solvatées; leur moment serait, pour le complexe "pyrrole ... pyridine", de 2,90 D (II) et 0,56 D (II'); pour le complexe "pyrrole ... méthyl-4 pyridine", de 3,22 D (II) et 0,95 D (II'). En négligeant la présence de complexes II', relativement peu stables, ces résultats indiquent l'existence simultanée de deux types de complexes I et II, en équilibre dynamique dans les solutions chlorocarboniques de soluté mixte de pyrrole et de pyridine (ou de méthyl-4 pyridine). La composition en complexes isomères I et II semble notablement différente dans le cas des deux systèmes étudiés : il y aurait 70 % d'isomère I dans le cas du système "pyrrole ... pyridine", 40 % seulement dans celui du système "pyrrole ... méthyl-4 pyridine"; un tel résultat confirmerait l'hypothèse selon laquelle l'interaction entre la méthyl-4 pyridine et le tétrachlorure de carbone est plus forte que celle entre la pyridine et le tétrachlorure de carbone (voir 3ème partie).

Le moment "apparent" du complexe "pyrrole ... triméthyl-2,4,6 pyridine" serait, en solution chlorocarbonique, de $2,97 \pm 0,1$ D, inférieur donc de 0,7 à celui calculé pour sa forme I, à partir du moment du pyrrole et de celui (en solution benzénique, 1,93 D) de la base; il est légèrement supérieur à celui prévu pour sa forme II : 2,85 D, calculé à partir des moments du pyrrole, 1,76 D, et de la triméthyl-2,4,6 pyridine, 2,24 D en solution chlorocarbonique. La réduction observée du moment du complexe, par rapport à celle calculée pour sa forme linéaire ne peut s'expliquer, comme dans les cas précédents, par l'action du solvant sur les molécules de base car (si l'on se réfère à ce que l'on observe pour une base analogue, la diméthyl-2,6 pyridine (23)) la triméthyl-2,4,6 pyridine, pour des raisons stériques, on peut s'associer aisément au tétrachlorure de carbone. L'encombrement stérique autour de l'atome d'azote pyridinique générerait donc considérablement la formation des complexes "pyrrole ... triméthyl-2,4,6 pyridine" linéaires, au profit des formes II (et peut être II') du type "N—H ... sextet π pyridinique".

B) Action spécifique du solvant sur l'association entre le pyrrole et la pyridine.

La valeur de la constante d'association, déterminée en solution cyclohexanique et en solution chlorocarbonique par des mesures de polarisation diélectrique, est, à 32°75, (exprimée en l/mole) :

$$K_{C_6H_{12}} = 3,4 \pm 1 \quad \text{et} \quad K_{CCl_4} = 4 \pm 2.$$

La première de ces valeurs est en assez bon accord avec celle déterminée par Happe après examen

du spectre d'absorption de résonance magnétique nucléaire $K = 2,53$ (73); l'erreur considérable qui entache la valeur de K_{CCl_4} ne permet pas de la comparer avec profit à celle de $K_{C_6H_{12}}$. On peut toutefois estimer une valeur plus précise de K_{CCl_4} , à 33°, à partir de la valeur de K_{CCl_4} à 22°, 2,7 l/mole, et de l'enthalpie de formation du complexe (96). On parvient ainsi à la valeur $K_{CCl_4} = 2,4_5 \pm 1$, compatible avec celle que nous avons déterminée à partir des polarisations diélectriques.

Cette valeur serait sensiblement inférieure à celle qui a été observée en solution cyclohexanique; on note généralement une diminution de toutes les grandeurs thermodynamiques lorsque l'on étudie successivement une même association au sein du cyclohexane et du tétrachlorure de carbone (9), (1).

En l'absence d'études systématiques de l'effet du solvant sur une même réaction d'association en solution et de la difficulté actuelle à préciser quelle pourrait être la nature de cet effet sur les différentes grandeurs thermodynamiques liées à l'association, nous nous contenterons de suggérer que, dans le cas de l'association que nous avons étudiée ici, un tel effet pourrait être dû à l'interaction déjà envisagée entre les molécules de pyridine et de tétrachlorure de carbone; toutefois, une telle hypothèse, ne saurait être étendue encore au cas général de l'association d'un donneur avec des accepteurs autres que les bases azotées.

3°) Association "pyrrole ... propionitrile".

Les mesures de polarisation diélectrique relatives aux solutions cyclohexaniques de pyrrole et de propionitrile indiquent que, dans l'intervalle de concentration étudié, la quantité $p - p_{add.}$ est négative et que son module croît quand la concentration en pyrrole décroît. En conséquence de ce résultat expérimental :

$$\text{Lim. } (a \rightarrow 0) \left[\frac{p - p_{add.}}{x} \right] < 0$$

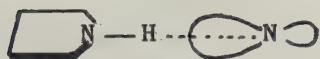
d'où

$$\Delta P < 0 \quad \text{et} \quad \mu_x < \sqrt{\mu_A^2 + \mu_B^2} \quad (\text{voir 1ère partie})$$

Or le moment, μ_x , correspondant à une configuration "linéaire" de type I (fig. 12) du complexe (supposé de type 1:1) "pyrrole ... propionitrile", serait supérieur ou égal à $\mu_A + \mu_B$, tandis que celui relatif à la forme orthogonale II (fig. 12) serait égal ou inférieur à $\sqrt{\mu_A^2 + \mu_B^2}$. Les résultats expérimentaux indiqueraient donc que les deux molécules sont unies par une liaison hydrogène du type $N-H \dots$ (liaison $2p\pi$), au sein d'un complexe de forme "orthogonale"; on peut aussi admettre la présence d'une certaine quantité de l'isomère II', de moment $\mu_x = \mu_B - \mu_A$.

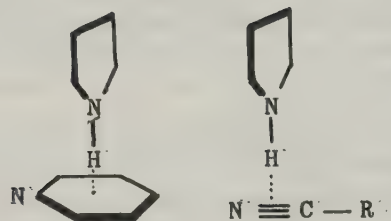
En conclusion, cette étude de l'association du pyrrole avec diverses bases azotées nous a conduit à envisager concurremment à une association du type linéaire " $N-H \dots N$ ", l'existence de complexes de type " $N-H \dots$ (électrons π)", dans le cas des bases dotées d'un tel système d'électrons; cette hypothèse est à considérer particulièrement lorsque l'approche de l'atome "accepteur" est rendue difficile, par suite de l'effet stérique dû aux substituants placés en ortho de l'atome "accepteur" ou de l'interaction éventuelle "atome d'azote accepteur ... tétrachlorure de carbone".

La spectrométrie infrarouge paraît souvent préférable aux mesures de polarisation diélectrique si l'on désire obtenir la valeur de la constante d'association avec une meilleure précision; toutefois, l'interaction éventuelle du tétrachlorure de carbone et des bases azotées limitant les conclusions qu'une telle étude devrait permettre, il nous a paru souhaitable d'étudier, dans la suite de notre travail, diverses associations au sein du cyclohexane, solvant certainement inerte.



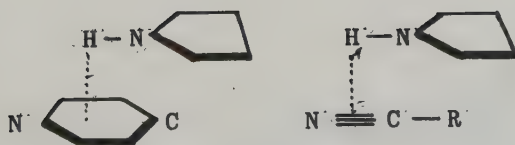
I

Forme "linéaire"



II

Forme "orthogonale"



II'

Forme "astatique"

Fig. 12

II - ASSOCIATION DU PYRROLE AVEC DEUX ETHERS CYCLIQUES

Nous avons étudié l'association en solution cyclohexanique du pyrrole avec deux éthers cycliques (tétrahydropyranne et dioxanne), par mesure de la polarisation diélectrique; nous avons aussi déterminé la valeur de la constante d'association "pyrrole ... tétrahydropyranne" par spectrométrie ultraviolette (97).

1°) Association "pyrrole ... tétrahydropyranne"

a) Constante d'association

Nous avons obtenu, par spectrométrie ultraviolette, une valeur $K = 4,3 \pm 1,3$ l/mole, en excellent accord avec la valeur $K = 4,8 \pm 1$ l/mole, indiquée par l'étude de la polarisation diélectrique. Ce résultat semble indiquer que la méthode de Bellon (9), particulièrement utile à la mesure de constantes d'association de valeur élevée, conviendrait également à l'étude d'associations relativement faibles; il suffirait alors de disposer, comme nous l'avons fait, d'un nombre élevé de mesures effectuées à diverses longueurs d'onde.

b) Configuration du complexe "pyrrole ... tétrahydropyranne"

La détermination de cette configuration nécessite de connaître au préalable la valeur de l'accroissement, $\Delta\mu$, du moment de la liaison N—H, consécutif à la formation d'une liaison hydrogène N—H... O (voir 3ème partie). Etant donnée la similitude des molécules de dioxanne et de tétrahydropyranne, nous avons adopté pour $\Delta\mu$, la valeur révélée par l'étude de l'association "pyrrole ... dioxanne" (voir ci-dessous) : 0,4 D.

Si l'on admet, selon le modèle de la liaison hydrogène proposé par Schneider (84), que la molécule de pyrrole se place suivant l'axe de l'orbitale de l'une des paires libres de l'atome d'oxygène accepteur, le moment du complexe doté de cette configuration serait :

$$\sqrt{(\mu + \Delta\mu)^2 + \mu_B^2 + (\mu_A + \Delta\mu)\mu_B \cdot \cos 55^\circ} = 3,28 \pm 0,05 \text{ D} \quad [(55^\circ) \text{ étant la valeur de l'angle que fait l'axe de l'orbitale de l'une ou l'autre des paires libres avec la bissectrice extérieure de l'angle C-O-C}]$$

; cette valeur, en accord avec la valeur expérimentale, 3,15 D, confirme le modèle de configuration proposé.

Nous noterons aussi, par analogie avec le cas de dérivés substitués en 1 du cyclohexane (98), que la configuration I(e), de type "equatorial" (fig. 13), est probablement privilégiée.

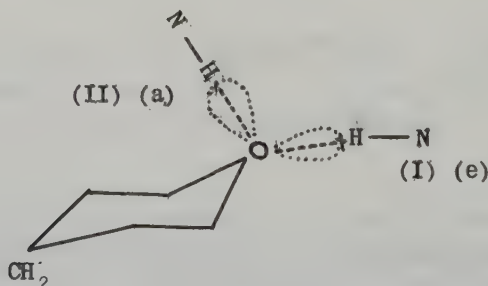


Fig. 13

2°) Association "pyrrole ... dioxanne".

a) Constante d'association.

Nous avons obtenu, à partir des mesures de polarisation diélectrique, une valeur assez imprécise : $K = 8,5 \pm 4$ l/mole; la spectrométrie ultraviolette n'a pas permis de préciser davantage cette donnée. Dans ces conditions, la comparaison des valeurs des constantes d'association relatives aux complexes "pyrrole ... tétrahydropyranne" (4,3 l/mole) et "pyrrole ... dioxanne" (8,5 l/mole) est incertaine ; les valeurs de K indiquées par Bellon (9) après une étude de systèmes analogues sont dans l'ordre :

$$K (\text{phénol} \dots \text{tétrahydropyranne}) > K (\text{phénol} \dots \text{dioxanne}).$$

L'ordre inverse observé dans le cas des complexes pyrroliques correspondants pourrait s'expliquer si l'on admet une valeur peu différente pour les enthalpies de formation de ces complexes. Cette dernière hypothèse serait assez légitime si l'on considère l'analogie structurale des deux "accepteurs" et la très faible acidité du pyrrole, comparée à l'acidité des phénols.

b) Configuration du complexe "pyrrole ... dioxanne".

Le moment du complexe "pyrrole ... dioxanne" serait de $2,14_5 \pm 0,1$ D, supérieur de 0,4 D à celui de la molécule libre de pyrrole ($\mu = 1,75$ D, en solution cyclohexanique, à 25°). La molécule de dioxanne ne possédant pas de moment permanent (voir 2ème partie), cet accroissement de 0,4 D peut être attribué à une augmentation de la polarité de la liaison N-H du pyrrole consécutive à la formation du complexe (voir 3ème partie).

Il paraît logique, étant donnée la similitude de la structure des deux éthers étudiés, de postuler que ce complexe possède une configuration identique à celle du complexe "pyrrole ... tétrahydropyranne" que nous avons déjà précisée.

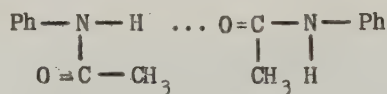
CONCLUSION

C O N C L U S I O N

Nous avons tenté, dans ce travail, de montrer l'intérêt que présente l'application de méthodes basées sur la mesure de la polarisation diélectrique à l'étude des liaisons hydrogène inter-moléculaires et intramoléculaires.

Nous avons préalablement examiné la configuration moléculaire des "donneurs de protons" étudiés; la structure de la molécule d'acétanilide et de ses dérivés substitués a été, en particulier, précisée : le groupement acétanilidique HNCCH_3 possède une configuration trans-gauche où la torsion de la liaison $\text{N}-\text{C}(\text{carbonyle})$ serait de $46^\circ \pm 5^\circ$; les dérivés substitués en ortho par un atome de chlore ou un groupement nitro posséderaient un cycle de chélation $\text{N}-\text{H} \dots \text{Cl}$ ou $\text{N}-\text{H} \dots \text{NO}_2$; la configuration préférentielle des dérivés substitués en méta a été également discutée.

Cette analyse structurale des acétanilides a été complétée par une étude de leur auto-association en solution benzénique : l'acétanilide et le métachloroacétanilide sont fortement auto-associés, donnant des dimères de type "ouvert"



qui peuvent conduire, en solution plus concentrée, à la formation de "multimères" en chaîne; ce phénomène d'auto-association ne se manifeste plus dans le cas des dérivés de l'acétanilide substitués en ortho par un atome de chlore ou un groupement nitro, par suite de l'engagement de la liaison $\text{N}-\text{H}$ "acide" au sein des cycles de chélation $\text{N}-\text{H} \dots \text{Cl}$ ou $\text{N}-\text{H} \dots \text{NO}_2$.

Une étude de l'auto-association en solution du pyrrole a été également effectuée; elle a permis d'estimer la valeur de la constante de dimérisation, au sein de deux solvants jugés "inertes", le cyclohexane et le tétrachlorure de carbone [mesure spectrométrique infrarouge : $K_{\text{CCl}_4}^{22^\circ} = 0,20 \pm 0,06$ l/mole ; mesure de polarisation diélectrique : $K_{\text{CCl}_4}^{25^\circ} = 0,09 \pm 0,03$; $K_{\text{C}_6\text{H}_{12}}^{25^\circ} = 0,13_5 \pm 0,04$]; l'hypothèse d'existence d'un dimère de type "fermé", où les deux molécules de pyrrole, unies par des liaisons hydrogène " $\text{N}-\text{H} \dots$ sextet pyrrolique π ", sont disposées antiparallèlement, permet une interprétation cohérente de l'ensemble des résultats observés. L'effet du benzène et du dioxanne, solvants "actifs" donnant lieu à une association avec le pyrrole dissout, a été noté : la formation de complexes "pyrrole ... benzène" ou "pyrrole ... dioxanne" plus polaires que la molécule de soluté libre est indiquée par les mesures de polarisation diélectrique. L'effet analogue du dioxanne sur la molécule d'acétanilide a été discuté de même.

La mesure de la polarisation diélectrique du pyrrole, A, en solution diluée dans un solvant, S (tétrachlorure de carbone ou cyclohexane), contenant une faible fraction d'un "accepteur de proton", B (pyridine, dioxanne et tétrahydropyranne), nous a permis d'évaluer la

constante d'équilibre relative à l'association en solution $A + B \rightleftharpoons AB$ [$K_{C_6H_{12}}^{32^\circ, 75}$ (A ... pyridine) = $3,4 \pm 1$ l/mole ; $K_{CCl_4}^{32^\circ, 75}$ (A ... pyridine) = 4 ± 2 ; $K_{C_6H_{12}}^{20^\circ, 20}$ (A ... tétrahydropyranne) = $4,8 \pm 1$; $K_{C_6H_{12}}^{20^\circ, 20}$ (A ... dioxanne) = $8,5 \pm 4$] ; les mesures spectrométriques que nous avons effectuées ont également conduit à une valeur de la constante d'association, plus précise dans certains des cas examinés [Détermination spectrométrique infrarouge, à 22° , dans le tétrachlorure de carbone : $K(A \dots \text{pyridine}) = 2,7 \pm 0,3$ l/mole; $K(A \dots \text{méthyl-4 pyridine}) = 4,1 \pm 0,4$; $K(A \dots \text{triméthyl-2,4,6 pyridine}) = 4,1 \pm 0,4$. Détermination spectrométrique ultraviolette, à 20° , dans le cyclohexane : $K(A \dots \text{tétrahydropyranne}) = 4,3 \pm 1,3$] .

Mais les mesures de polarisation diélectrique ont présenté l'avantage de pouvoir préciser, dans tous les cas, la configuration des complexes formés.

Si la liaison hydrogène s'établit généralement le long de l'axe de l'orbitale d'une paire libre de l'atome "accepteur", l'existence de complexes de type "N—H ... (électrons π)" se manifeste également lorsque la molécule d'"accepteur" possède un système de liaisons non saturé (pyridine, propionitrile). La formation de ce second type de complexe serait favorisée lorsque l'atome d'hydrogène ne peut plus s'approcher aisément de l'atome accepteur; cet empêchement peut être dû à des facteurs stériques (dans la molécule de triméthyl-2, 4, 6 pyridine, par exemple); un effet particulier du solvant sur les molécules d'accepteurs serait aussi à considérer (dans le cas des solutions de pyridines dans le tétrachlorure de carbone): une interaction entre l'atome "accepteur" et le solvant dissimulerait aux molécules de pyrrole l'atome d'azote des molécules de pyridine solvatées.

La mesure de la polarisation diélectrique de solutions diluées, binaires et ternaires, a donc permis de résoudre divers problèmes de stéréochimie, liés à la présence de liaisons hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires.

APPENDICE

PARTIE EXPERIMENTALE

I - PREPARATION ET PURIFICATION DES PRODUITS EXAMINES

1°) Solvants.

- Cyclohexane

Le cyclohexane utilisé dans les mesures de moment dipolaire était du cyclohexane R. P. pour cryoscopie, "Prolabo", redistillé (Eb = 80,5°), séché sur silica-gel, puis sur sodium métallique. Ses constantes de pureté étaient :

$$d_4^{25^\circ} = 0,7730; \quad n_D^{25^\circ} = 1,4220; \quad \epsilon^{25^\circ} = 2,017,$$

en accord avec les données proposées récemment par divers auteurs (99), (100).

- Benzène

Le benzène était du benzène pour spectrophotométrie "Prolabo" distillé (Eb = 80°), séché sur anhydride phosphorique, puis sur sodium filé :

$$d_4^{25^\circ} = 0,8730; \quad n_D^{25^\circ} = 1,4980; \quad \epsilon^{25^\circ} = 2,2727 \text{ (admise).}$$

Ces constantes physiques sont très peu différentes de celles déjà proposées (100), (101).

- Tétrachlorure de carbone.

Le tétrachlorure de carbone employé était du tétrachlorure de carbone "Spectrograde", provenant de la firme américaine "Eastman Kodak Co". Après distillation (Eb = 77°) et dessiccation par de l'anhydride phosphorique, il présentait les constantes physiques :

$$d_4^{25^\circ} = 1,5855; \quad n_D^{25^\circ} = 1,4716; \quad \epsilon^{25^\circ} = 2,229,$$

en accord avec les valeurs indiquées par d'autres auteurs (101), (102).

- Dioxanne

Le dioxanne était du dioxanne pur "Prolabo", distillé à reflux plusieurs heures sur sodium, rectifié ensuite, séché sur anhydride phosphorique, et enfin sur sodium métallique :

$$d_4^{25^\circ} = 1,0283; \quad d_D^{25^\circ} = 1,4200; \quad \epsilon^{25^\circ} = 2,208.$$

Claeys et ses collaborateurs (100) ont indiqué les mêmes valeurs.

2°) Solutés.

- Méthyl-N pyrrole

Le méthyl-N pyrrole examiné était un échantillon "Eastman Kodak" qui, après rectification (Eb = 114°), dessiccation sur potasse caustique, et une nouvelle distillation, présentait les constantes physiques :

$$d_4^{25^\circ} = 0,9046; \quad n_D^{25^\circ} = 1,4844 \quad \epsilon^{25^\circ} = 7,453$$

Pictet (103) indiquait : $d_4^{15^\circ} = 0,9145; \quad n_D^{17^\circ} = 1,4899;$

Zelinsky et Jurjew (104) : $n_D^{21^\circ} = 1,4858 ;$

Von Auwers et Kohlhaas (105) : $d_4^{16^\circ} = 0,9106.$

Pyrrole.

Le pyrrole étudié provenait de la firme "Eastman Kodak Co". Il a été rectifié sous atmosphère d'azote, agité quelques minutes sur potasse caustique, puis immédiatement distillé avant les mesures physiques ($E_b = 130^\circ$) :

$$d_4^{25^\circ} = 0,9652; \quad n_D^{25^\circ} = 1,5078; \quad \epsilon^{25^\circ} = 8,124$$

Les valeurs que nous indiquons pour n et d sont en accord avec diverses déterminations récentes (106), (107); il en est de même pour la valeur ϵ que nous avons mesurée (108).

Pyridines.

Les échantillons de pyridine, méthyl-4 pyridine et de triméthyl-2,4,6 pyridine étudiés étaient des échantillons purs "Eastman Kodak", séchés sur soude caustique, et redistillés :

$$\text{Pyridine } (E_b = 115^\circ) : \quad d_4^{20^\circ} = 0,9830; \quad n_D^{20^\circ} = 1,5100,$$

$$\text{Méthyl-4 pyridine } (E_b = 145^\circ) : \quad d_4^{20^\circ} = 0,9550; \quad n_D^{20^\circ} = 1,5061,$$

en accord avec Kyte, Jeffery et Vogel (109).

Triméthyl-2,4,6 pyridine ($E_b = 172^\circ$): $d_4^{20^\circ} = 0,9224$; $n_D^{20^\circ} = 1,4998$, en assez bon accord avec les valeurs proposées par von Auwers et Kraul (110).

Triéthylamine.

La triéthylamine examinée était un échantillon pur "Eastman Kodak", séché sur potasse caustique, distillé ($E_b = 89^\circ$) :

$$d_4^{20^\circ} = 0,7283; \quad n_D^{20^\circ} = 1,4005,$$

en accord avec les valeurs indiquées par Barclay et ses collaborateurs (111).

Propionitrile.

Le propionitrile, provenant de la firme "Eastman Kodak", a été laissé plusieurs jours sur potasse caustique, puis sur chlorure de calcium, et ensuite sur anhydride phosphorique, a été distillé sur anhydride phosphorique ($E_b = 97^\circ$) :

$$d_4^{20^\circ} = 0,7828; \quad n_D^{20^\circ} = 1,3665.$$

Ces valeurs sont très peu différentes de celles que Groves et Sugden ont proposées (112).

Tétrahydropyranne.

Le tétrahydropyranne étudié était un échantillon "Prolabo" pur, traité de la même manière que le dioxanne :

$$E_b = 88^\circ; \quad d_4^{20^\circ} = 0,8815; \quad n_D^{20^\circ} = 1,4208.$$

Parmi les constantes indiquées dans le "Beilsteins Handbuck" (t. 17),

citons : $d_4^{20^\circ} = 0,8814$; $d_D^{20^\circ} = 1,4211$.

.. *Acétanilides.*

Ces composés nous ont été obligeamment fournis par M. D. Peltier, Melle A. Pichevin et M. A. Bonnin, qui les avait préparés et soigneusement purifiés en vue d'une étude spectrographique infrarouge (37).

Ils ont été recristallisés et longtemps séchés dans un dessicateur à vide contenant du chlorure de calcium, de l'anhydride phosphorique et de la paraffine solide, avant les mesures physiques.

Leur point de fusion instantané était en parfait accord avec celui trouvé par les auteurs cités.

II - MESURES PHYSIQUES

A) Détermination des constantes diélectriques.

1°) Liquides purs.

Les constantes diélectriques des liquides purs ont été déterminées avec un "Multidekometer DK-06", construit par la firme allemande "Wissenschaftlich-Technische-Werkstätten", de Weilheim - Oberbayern (République Fédérale Allemande).

Nos mesures ont été effectuées, à 3 MHz, avec une précision de 1.10^3 .

2°) Solutions.

Les constantes diélectriques des solutions ont été mesurées à l'aide d'un appareil construit par H. Lumbroso et P. Rossetti; cet appareil, basé sur la méthode dite des doubles battements hétérodynes, a déjà été décrit (113). Il permet de parvenir à une précision de 2.10^{-4} .

B) Déterminations spectrométriques.

1°) Spectrométrie infrarouge.

L'examen des solutions a été effectué à l'aide d'un spectromètre "Perkin-Elmer" 112, à double passage, équipé d'un prisme de fluorure de lithium, (fente spectrale de 10 cm^{-1} environ).

2°) Spectrométrie ultraviolette.

Nos mesures ont été faites à l'aide d'un spectrographe "Beckmann" DK₂, muni d'un dispositif de répétition de balayage.

Les volumes successifs de soluté étaient versés dans les cuves au moyen d'une microburette "Greiner", au mm³.

C) Mesure des densités.

Les densités ont été mesurées, avec une précision de 1.10^{-4} , à l'aide d'un picnomètre d'Ostwald modifié selon Sprengel.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) G.L. Pimentel et A.L. McClellan, "The Hydrogen Bond", W.H. Freeman and Company, San Francisco et Londres, 1960.
- (2) P. Debye, "Polar Molecules", Dover Publications, New York, 1929.
- (3) Cf. H. Lumbroso et P. Rossetti, J. Chim. Phys., 1959, **56**, 844.
- (4) I.F. Halverstadt et W.D. Kumler, J. amer. chem. Soc., 1942, **64**, 2988.
- (5) J.R. Hulet, J.A. Pegg et L.E. Sutton, J. chem. Soc., 1955, p. 3901.
- (6) M. Gomel et H. Lumbroso, C.R. Acad. Sci., 1961, **252**, 3039; M. Gomel et P. Pineau, C.R. Acad. Sci., 1961, **252**, 2870.
- (7) M. Gomel et H. Lumbroso, Bull. Soc. chim., 1962, p. 2206.
- (8) Cf. J.W. Smith, Trans. Faraday Soc., 1952, **48**, 802.
- (9) L. Bellon, Thèse, Bordeaux, 1960.
- (10) D. Cleverdon, G.B. Collins et J.W. Smith, J. chem. Soc., 1956, p. 4499.
- (11) N. Fuson, P. Pineau et Melle M.-L. Josien, J. chim. phys., 1958, **55**, 454.
- (12) Mrs C.G. Le Fèvre, R.J.W. Le Fèvre, B. Purchanandra Rao et R.M. Smith, J. chem. Soc., 1959, p. 1188.
- (13) E.G. Cowley et J.R. Partington, J. chem. Soc., 1933, p. 1259.
- (14) A.M. Marinangeli, Ann. Chim., (Italie), 1954, **44**, 211 ; 219.
- (15) H. Kofod, L.E. Sutton et J. Jackson, J. chem. Soc., 1952, p. 1467.
- (16) Mrs C.G. Le Fèvre et R.J.W. Le Fèvre, J. chem. Soc., 1936, p. 1136.
- (17) Miss S.B. Kulkarni, J. indian chem. Soc., 1949, **26**, 207.
- (18) N.I. Latosh et Z.V. Pushkareva, Dokl. Akad. Nauk., S.S.S.R., 1959, **124**, 98.
- (19) J.W. Smith, J. chem. Soc., 1961, p. 4701.
- (20) A.E. Lutsikii et B.P. Kondratenko, Zh. Obshch. Khim., 1959, **29**, 2073.
- (21) K. Higashi, Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo), **31**, 311; 317.

- (22) E.G. Cowley et J.R. Partington, J. chem. Soc., 1936, p. 1184.
- (23) A.N. Sharpe et S. Walker, J. chem. Soc., 1961, p. 2974; *ibid.*, 1962, p. 4499.
- (24) W.L.G. Gent, J. chem. Soc., 1957, p. 58.
- (25) D. Christensen, L. Hansen et J. Rastrup-Andersen, J. chem. Phys., 1956, **24**, 720.
- (26) E.G. McRae et L. Goodman, J. chem. Phys., 1958, **29**, 334.
- (27) J.C. Evans, Spectrochim. Acta, 1960, **16**, 428.
- (28) W.D. Phillips, J. Chem. Phys., 1955, **23**, 1363.
- (29) M. Tsuboi, Nippon kagaku Zasshi, 1956, **76**, 376.
- (30) J.K. Syrkin et Mme M.E. Dyatkina, "Structure of Molecules and the Chemical Bond," traduit par M.A. Partridge et D.O. Jordan, Butterworths Scientific Publications, Londres, 1950.
- (31) B.M. Wepster, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 1952, **71**, 1176.
- (32) L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, Ithaca, New York, 2^e Edition, 1948.
- (33) C.G. Derick et J.H. Bornmann, J. amer. chem. Soc., 1913, **35**, 1269.
- (34) R. Huisgen et H. Brade, Chem. Ber., 1957, **90**, 1432; G. Fraenkel et C. Franconi, J. amer. chem. Soc., 1960, **82**, 4478.
- (35) M. Gomel, H. Lumbroso et D. Peltier, C.R. Acad. Sci., 1962, **254**, 3857.
- (36) M. Gomel et H. Lumbroso, Bull. Soc. chim., 1962, p. 1196.
- (37) D. Peltier, Melle A. Pichevin et A. Bonnin, Bull. Soc. chim., 1961, p. 1619.
- (38) H. Baba et I. Suzuki, J. chem. Phys., 1960, **32**, 1706.
- (39) Mme N. Lumbroso-Bader (Communication privée).
- (40) I. Nagakawa, Nippon Kagaku Zasshi, 1958, **79**, 1353.
- (41) Mrs C.G. Le Fèvre et R.J.W. Le Fèvre, J. chem. Soc., 1953, p. 4041.
- (42) J. Lawrence Katz et B. Post, Acta Crystallogr., 1960, **13**, 624.
- (43) R.W. Taft Jr., S. Ehrenson, I.C. Lewis et R.E. Glick, J. amer. chem. Soc., 1959, **81**, 5352.
- (44) H.H. Jaffé, Chem. Revs, 1953, **53**, 191.
- (45) K.B. Everard et L.E. Sutton, J. chem. Soc., 1951, p. 2818.
- (46) C.J. Brown et D.C.E. Corbridge, Acta Crystallogr., 1954, **7**, 711.

- (47) A. Arcoria, H. Lumbroso et R. Passerini, Bull. Soc. chim., 1959, p. 754.
- (48) H.E. Ungnade, J. amer. chem. Soc., 1954, **76**, 5133.
- (49) V.N. Ufintsev, C.R. Acad. Sci. U.R.S.S. , 1946, **53**, 131.
- (50) L.K. Dyal et A.N. Hambly, Austral. J. Chem., 1958, **11**, 513.
- (51) A.R. Tourky, H.A. Rizk et Y.M. Girgis, Z. physikal. Chem., (Leipzig), 1961, **216**, 176.
- (52) J.W. Smith et Miss S.M. Walshaw, J. chem. Soc., 1959, p. 3784.
- (53) M. Aroney et R.J.W. Le Fèvre, J. chem. Soc., 1958, p. 3002.
- (54) B. Back, L. Hansen et J. Rastrup-Andersen, J. chem. Phys., 1954, **22**, 2013.
- (55) V.W. Laurie, J. chem. Phys., 1959, **31**, 1500.
- (56) G.E. Coates et L.E. Sutton, J. chem. Soc., 1948, p. 1187.
- (57) M. Yasumi et M. Shirai, Bull. chem. Soc. Japan, 1955, **28**, 193.
- (58) J. Marchal et Ch. Lapp, J. Polymer Sci., 1958, **27**, 571.
- (59) C.H. Schwingel et E.W. Greene, J. amer. chem. Soc., 1934, **56**, 653.
- (60) M. Kubo, Sci. Papers Inst. Phys. -chem. Research, Tokyo, 1936, **30**, 238.
- (61) E. Treiber, H. Koren et J. Schurz, Z. Naturforsch., 1950, **5 a**, 208.
- (62) N.A. Bogomolov et N.N. Stepanenko, Zh. fiz. Khim, 1952, **16**, 1664.
- (63) N.R. Davidson et L.E. Sutton, J. chem. Soc., 1939, p. 347.
- (64) P.H. Kasai et R.O. Myers, J. chem. Phys., 1959, **30**, 1026.
- (65) F.C. Frank, Proc. Roy. Soc., 1935, **152**, A, 171.
- (66) J. Lascombe, thèse, Bordeaux, 1960.
- (67) Cf. J.R. Partington, "An advanced Treatise on Physical Chemistry", Longmans, Green and Co, Londres, 1954, T V.
- (68) G.B. Bonino et R. Manzoni-Ansidei, Atti Acad. nazion. Lincei, R.C. Cl. Sci. fis. mat. nat., 1935, **22**, 349.
- (69) Cf. Melle M.-L. Josien et N. Fuson, J. chem. Phys., 1954, **22**, 1169.
- (70) M.T. Sardiña et C. Bonino, Jr., Boll. Sci. Fac. Chim. industr., Bologna, 1954, **12**, 155.
- (71) Cf. P. Tuomikoski, J. phys. radium, 1955, **16**, 347.
- (72) N. Fuson, Melle M.-L. Josien, R.L. Powell et E. Utterback, J. chem. Phys., 1952, **20**, 145
- (73) J.A. Happe, J. phys. Chem., 1961, **65**, 72.
- (74) M. Gomel et H. Lumbroso, Bull. Soc. chim., 1962, p. 2200.
- (75) A.D. Buckingham, B. Harris et R.J.W. Le Fèvre, J. chem. Soc., 1953, p. 1626.

- (76) G.A. Barclay et R.J.W. Le Fèvre, J. chem. Soc., 1950, p. 556.
- (77) N. Naqvi et Q. Fernando, J. org. Chem., 1960, 25, 551.
- (78) E. Fischer, z. Naturforsch., 1954, 9a, 904.
- (79) Cf. H. Lumbroso et G. Pappalardo, Bull. Soc. chim., 1961, p. 1131.
- (80) G.K. Estok, J. phys. Chem., 1956, 60, 1337.
- (81) V. Grignard, "Traité de Chimie Organique", T XIX, Masson et Cie, Paris, 1942.
- (82) Mme J. Barassin et H. Lumbroso, C.R. Acad. Sci., 1962, 254, 863.
- (83) Melle L. Jannelli et P.G. Orsini, Gazz. chim. ital., 1959, 89, 1467.
- (84) W.G. Schneider, J. chem. Phys., 1955, 23, 26.
- (85) M. Tamres, S. Searles, Elizabeth M. Leighly et D.W. Mohrman, J. amer. chem. Soc., 1954, 76, 3981.
- (86) A.N. Meldrum et W.E.S. Turner, J. chem. Soc., 1908, 93, 876; 1910, 97, 1605; 1805.
- (87) E. Beckmann et K. von Auwers, Ber., 1937, 70, 996.
- (88) L. Hunter, J. chem. Soc., 1945, p. 806.
- (89) I. Suzuki, M. Tsuboi, T. Shimanouchi et S. Mizushima, Spectrochim. Acta, 1960, 16, 471.
- (90) S.-I. Mizushima, T. Simanouti, S. Nagakura, K. Kuratani, M. Tsuboi, H. Baba et O. Fujioka, J. amer. chem. Soc., 1950, 72, 3490.
- (91) M. Davies et D.K. Thomas, J. phys. Chem., 1956, 60, 767.
- (92) A.V. Few et J.W. Smith, J. chem. Soc., 1949, p. 753.
- (93) R.L. Denyer, A. Gilchrist, J.A. Pegg, J. Smith, T.E. Tomlison et L.E. Sutton, J. chem. Soc., 1955, p. 3889.
- (94) Cf. "Landolt Bornstein", Zahlenwerte und Funktionen aus Physik-Chemie-Astronomie-Geophysik und Technik, Bd. II : Eigenschaften der Materie in ihren Aggregatzuständen, teil 7, Elektrische Eigenschaften 11 (Elektrochemische systeme), Springer-Verlag, Berlin, 1960.
- (95) A. Halleux, Bull. Soc. chim. Belges, 1959, 68, 381.
- (96) H.J. Wilmotte et R.H. Linnell, J. phys. Chem., 1962, 66, 646.
- (97) M. Gomel et H. Lumbroso, Bull. Soc. chim., 1962, p. 2212.
- (98) Cf. Mrs C.G. Le Fèvre, R.J.W. Le Fèvre, R. Roper et R.K. Pierens, Proc. chem. Soc., 1960, p. 117.
- (99) L. Hartshorn, J.V.L. Parry et L. Essen, Proc. Phys. Soc., 1955, 68, B, 422.
- (100) E.G. Claeys, G. P. van der Kelen et Z. Eeckhaut, Bull. Soc., Chim. Belges, 1961, 22, 462
- (101) A.D. Buckingham, R.J.W. Le Fèvre, J. chem., Soc., 1952, p. 1932.
- (102) R. Mecke et H. Specht, Z. Elektrochem., 1958, 62, 500.
- (103) A. Pictet, Ber., 1904, 37, B, 2793.

- (104) N. D. Zelinsky et J. K. Jurjew, Ber., 1929, **62**, B, 2589.
- (105) K. von Auwers et W. Kohlhaas, Ann. Chem., 1924, **437**, 336.
- (106) R. Vernon Helm, W. J. Lanum, G. L. Cook et J. S. Bell, J. phys. Chem., 1958, **62**, 858.
- (107) S. N. Vinogradov et R. H. Linnell, J. chem. Phys., 1955, **23**, 93.
- (108) R. S. Holland et C. P. Smyth, J. phys. Chem., 1955, **59**, 1088.
- (109) C. T. Kyte, G. H. Jeffery et A. I. Vogel, J. chem. Soc., 1960, p. 4454.
- (110) K. von Auwers et R. Kraul, Z. Physik. Chem., 1925, **116**, 438.
- (111) G. A. Barclay, R. J. W. Le Fèvre et B. M. Smythe, Trans. Faraday Soc., 1952, **48**, 580.
- (112) L. G. Groves et S. Sugden, J. chem. Soc., 1937, p. 158.
- (113) H. Lumbroso et P. Rossetti, J. Chim. phys., 1959, **56**, 844.

TABLE DES MATIERES

PAGES

	INTRODUCTION	3
Première partie :	DESCRIPTION DES METHODES ADOPTÉES	5
	I. Mesure des moments électriques	6
	II. Mesure des constantes d'association en solution . . .	8
	Résultats des mesures effectuées	12
Deuxième partie :	STRUCTURE MOLECULAIRE DES COMPOSES ETUDIÉS	17
	Chapitre I : Structure moléculaires des "donneurs"	18
	Chapitre II : Structure moléculaires des "accepteurs"	28
Troisième partie :	EFFET DE SOLVANT ET AUTO-ASSOCIATION DES MOLECULES EXAMINEES .	31
	Chapitre I : Effet de solvant et auto-association des molécules de "donneur" en solution	34
	Chapitre II : Effet des solvants sur les molécules d'"accepteur" étudiées	48
Quatrième partie :	ASSOCIATION, EN SOLUTION, ENTRE LE PYRROLE ET DIVERSES MOLECULES "ACCEPTEUR" DE PROTON	49
	I. Association du pyrrole avec diverses bases azotées .	51
	II. Association du pyrrole avec deux éthers cycliques . .	57
	CONCLUSION	59
Appendice	PARTIE EXPERIMENTALE	63
	I. Préparation et purification des composés examinés . .	65
	II. Mesures physiques	68
	BIBLIOGRAPHIE	69

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

"Application de la dispersion diélectrique
à l'étude des associations en phase liquide"

Vu et approuvé :

Paris, le 7 mai 1963

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Marc ZAMANSKY

Vu

et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean ROCHE

